Ein Beitrag zur Kenntnis der organischen Wismutkomplexverbindungen

Von

Erich Karfiol

Druck von J. J. Augustin in Glückstadt und Hamburg

Ein Beitrag zur Kenntnis der organischen Wismutkomplexverbindungen

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer hohen philosophischen Fakultät
der Universität zu Rostock i. M.

vorgelegt von

Erich Karfiol
aus Altona (Elbe)

Hamburg, im Juli 1925

Referent: Prof. Dr. P. Walden

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von J. J. Augustin in Glückstadt und Hamburg.

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der chemischen Abteilung des Instituts für Tropenhygiene, Hamburg, im Januar 1923 begonnen und im Juli 1925 zu Ende geführt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor Giemsa für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für die wohlwollende Förderung, die er mir hat angedeihen lassen, herzlichst danken. Herrn Dr. Weise bin ich für die praktische Anleitung bei der Ausführung der physiko-chemischen Versuche zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Gleichzeitig möchte ich Herrn Professor Walden für das jederzeit freundlichst bewiesene Interesse und die wertvollen Ratschläge, die mir von ihm wie auch von Herrn Dr. Ulich zuteil geworden sind, ergebenst danken.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 7
I. Allgemeiner Teil 8
A. Die Bildung und Zusammensetzung organischer Wismutkomplexverbindungen 8
B. Das optische Verhalten 22
C. Der osmotische Druck 32
D. Hydrolyse und Leitfähigkeit 34
Zusammenfassung 38
II. Tabellenverzeichnis 41
Diagramme und Tabellen 42
III. Experimenteller Teil 61
Allgemeines 61
Wismuthydroxyd 64
1. Zuckersäure 64
2. Mannozuckersäure 66
3. Schleimsäure 67
4. Alloschleimsäure 68
5. Weinsäure 69
6. Mesoweinsäure 70
7. Glyzerinsäure 70
8. Glukonsäure 71
9. Glukuronsäure 72
10. Arabonsäure 72
11. Trioxyglutarsäure 73
Die optischen Messungen 74
Die Gasketten 75
Die Leitfähigkeitsmessungen 75
Literaturverzeichnis 78

Einleitung.

Das Wismut ist wahrscheinlich zuerst in der Mitte des 18. Jahrhunderts in die Heilkunde eingeführt worden. Heute ist es in einer großen Anzahl von Verbindungen bekannt und wird mit viel Erfolg gegen verschiedenste Erkrankungen angewandt.[1a])

In den letzten Jahren hat sich das Interesse der Medizin dem Wismut in verstärktem Maße zugewandt. Es sind mannigfache Versuche gemacht worden, wasserlösliche Salze herzustellen, um so das Wismut in genau dosierter Form in die Blutbahn eines erkrankten Organismus einzuführen.

Die sich auf diese Salze beziehende Literatur ist für die kurze Zeit außerordentlich umfangreich.

Messner[1]) gibt über 600 Veröffentlichungen an, die jedoch fast ausnahmslos den pharmakologischen und medizinischen Eigenschaften gewidmet sind, während chemische Fragen so gut wie unberührt bleiben, in vielen Fällen nicht einmal über prozentische Zusammensetzung etwas gesagt wird. Das hat seinen guten Grund wohl hauptsächlich darin, daß sehr häufig die Konstitution nicht ermittelt wurde oder die fraglichen Heilmittel keine einheitlichen Körper darstellten.

Es erscheint daher wünschenswert, Verbindungen dieser Art vom reinchemischen Standpunkt aus einer Untersuchung zu unterziehen und zu erkunden, ob ihre Entstehung von Gesetzmäßigkeiten bestimmt sei, ihre umstrittenen und bislang unbewiesenen Formelbilder mit Tatsachen zu belegen wären.

Giemsa und Weise[2])[3]) stellten 1923 Weinsäure-Bismutylsalze dar mit einem Gehalt bis 71% Wismut. Es sind dies klar-wasserlösliche Salze, die durch stärkste Verdünnung nicht sichtbar hydrolytisch gespalten werden, jedenfalls keine Abscheidung basischer Salze erleiden.

Um von vornherein die Möglichkeit der Entstehung von Nitrat-Tartraten auszuschließen, gingen genannte Forscher von reinem, gefällten Wismut-Hydroxyd aus, das sie mit variierten Mengen von neutralem Natriumtartrat schüttelten, bis klare Lösung entstand oder indem sie vom überschüssigen Hydroxyd trennten und das gebildete Salz mit Alkohol in derart gewählter Konzentration fällten, daß dieses ausfiel, weinsaures Natrium jedoch in Lösung blieb.

Diese Darstellungsmethode ist eine wesentliche Verbesserung gegenüber den vorhergehenden Versuchen anderer Forscher, einheitliche Verbindungen des Wismuts mit der Weinsäure herzustellen.

Baudran[4]) veröffentlichte 1900 eine Arbeit über lösliche Wismutweinsäuren, die er in kristallisierter Form erhalten haben wollte und

für die er die Formel $C_4H_5O_6 \cdot BiO, H_2O$ angibt. Weiter berichtet er von zwei Verbindungen, Wismutbrechweinstein $C_4H_4O_6K \cdot BiO, \frac{1}{2}H_2O$ und Wismutkaliumtartrat $(C_4H_4O_6K)_3$ Bi, 3 H_2O.

Diese Arbeiten, sowie die von Schwarzenberg[5]) beschriebenen Verbindungen Wismutbrechweinstein und Kaliumwismuttartrat und das von Schneider[6]) beschriebene Salz $Bi_2(C_4H_4O_6)$ 6 H_2O wurden in einer Arbeit von Rosenheim und Vogelsang[7]) nachgeprüft und für unzuverlässig erklärt. Teilweise konnten angeführte Verbindungen von diesen Forschern überhaupt nicht erhalten werden, z. T. entstanden auf beschriebenen Wegen Nitrattartrate oder Gemische. Rosenheim und Vogelsang beschreiben nun ihrerseits einige Verbindungen, die sie nach eigenen Methoden hergestellt haben. Ihre hauptsächlichsten Untersuchungen gelten einem kristallisiert erhaltenen Salz, für das sie die Formel

COO-K
|
CHO-BiO
|
CHO-BiO
|
COO-BiO, 4 H_2O

angeben und das einem von Giemsa und Weise beschriebenen Natriumsalz zu entsprechen scheint. Rosenheim und Vogelsang beobachteten bereits die starke Erhöhung der Drehung des polarisierten Lichtstrahles, die der Eintritt des Wismuts in das Weinsäure-Molekül verursacht. Auch fanden sie, daß Alkalizusatz die Drehung beeinflußt und sie schließlich in die entgegengesetzte Richtung zu kehren vermag. Jedoch erklären sie, daß aus angestellten Beobachtungen noch keine Schlüsse auf Konstitutionsänderungen gezogen werden könnten. In jüngster Zeit veröffentlichte Corfield[8]) eine kritische Arbeit über Weinsäure-Bismutylverbindungen in der er zeigt, daß dieser Typ von Verbindungen noch sehr ungeklärt ist, und daß es sehr wünschenswert sei, wenn eingehende Untersuchungen zur Aufklärung angestellt würden.

I. Allgemeiner Teil.

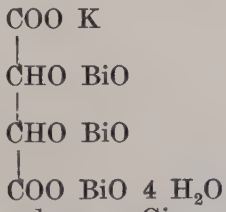
A. Die Bildung u. Zusammensetzung organischer Wismutkomplexsalze.

In Fortführung der von Giemsa und Weise im Institut für Tropenhygiene, Hamburg, begonnenen Arbeiten über Weinsäure-Bismutylverbindungen war mir zur Aufgabe gestellt, diese auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen, festzustellen, ob Oxysäuren anderer Konstitutionen ebenfalls befähigt sind, wasserlösliche Bismutylsalze zu bilden und zu untersuchen, ob Gesetzmäßigkeiten bestehen, die die Entstehung solcher Salze regeln.

Durch Hydrolyse nicht zersetzt werdende Wismutverbindungen können das Wismut nur in komplexer Form gebunden enthalten. Die basische Natur des Wismuts ist so gering, daß eine beträchtliche Wasserstoffionenkonzentration vorhanden sein muß, um die hydrolysierenden Hydroxylionen des Wassers soweit zurückzudrängen, daß sie zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes der basischen Wismutsalze nicht ausreichen. Anders liegt es, wenn das Wismut als Wismuthydroxyd an die Stelle eines Alkoholwasserstoffatoms etwa in eine Oxysäure oder einen mehrwertigen Alkohol tritt. Ist das Wasserstoffatom der OH-Gruppe sehr schwach dissoziiert, so ist es die Bismutylgruppe noch weniger, denn die ohnehin schwach ausgeprägte basische Natur des Wismuts kommt nach Belastung mit einer oder zwei OH-Gruppen nur noch so schwach zur Auswirkung, daß sie für eine normale Dissoziation nicht mehr ausreicht. Zudem ist die Dissoziation der Bismutylgruppe im Anion eine solche zweiter Stufe, da ja primär das Salz in Alkalimetallion und Säureanion zerfällt.

Das Ausbleiben des hydrolytischen Zerfalls und das gleichzeitige Vorkommen von Alkali und Wismut in einem Salz konnte somit nur erklärt werden, indem man dem Wismut einen Platz im Anion zuwies. Da nun ausschließlich mehrwertige Alkohole, Zucker und Säuren mit Alkoholgruppen derartige nicht stark hydrolysierende Salze geben, konnte angenommen werden, daß diese Gruppen eben die Haftpunkte für das Bismutyl darstellten. Es wurden daher eine Reihe Alkoholsäuren mit Wismuthydroxyd zusammen gebracht, um vorerst einmal festzustellen, ob und welchen Einfluß Anzahl und Stellung dieser Hydroxylgruppen auf die Bildungsmöglichkeit von Bismutylkomplexen haben.

Es war auffällig, daß eine vorliegende Weinsäure-Bismutylverbindung einen Wismutgehalt von über 70% aufwies. Dieser hohe Wismutgehalt machte die Annahme notwendig, daß 3 Wismutatome von einem Weinsäuremolekül gebunden würden; verwunderlich, da nur 2 Alkoholgruppen in der Weinsäure vorhanden sind und somit irgendwie eine Carboxylgruppe mit zur Bindung herangezogen werden muß. Die Existenz dieser Verbindung konnte vor Beginn der hier vorliegenden Untersuchungen als sicher betrachtet werden, denn sie ist, wie erwähnt, bereits 1906 von Rosenheim und Vogelsang sowie 1923 auf anderem Wege als Natriumsalz von Giemsa und Weise erhalten worden. Rosenheim und Vogelsang hatten für ihr Salz die Formel



aufgestellt. Die Analysen des von Giemsa und Weise dargestellten Salzes ließen ebenfalls auf die gleiche Formel als einfachste Möglich-

keit schließen. Danach konnte man wohl als wahrscheinlich annehmen, daß soviel Bismutylgruppen in eine Oxysäure eintreten würden, als sie OH-Gruppen besitzt, möglicherweise auch noch eine Carboxylgruppe ersetzt werden würde.

Die Untersuchungen wurden mit der Zuckersäure begonnen und zwar wurde versucht, in neutrales zuckersaures Kalium Bismutylgruppen einzuführen. Unter Innehaltung der gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Bildung des Bismutyltartrates trat hier ein deutlicher Unterschied gegenüber der Bildung jenes Salzes in Erscheinung.

Während das neutrale Natriumtartrat nach einigen Stunden Schütteln Wismuthydroxyd in großer Menge löste, nahm das zuckersaure Kalium nur wenig Wismut auf. Gänzlich anders gestaltete sich das Ergebnis, wenn zu dem Gemisch überschüssige Kalilauge gegeben wurde. Jetzt löste die Zuckersäure nach wenigen Minuten Durchschütteln große Mengen von Wismuthydroxyd, und nach etwa einer Stunde hatte sie ihre Maximalmenge aufgenommen, d. h. wenn zur klaren Lösung ein Klümpchen Wismuthydroxyd gegeben wurde, blieb die Flüssigkeit bei noch so langem Schütteln trübe. Auch die Weinsäure nimmt im Alkaliüberschuß schneller und bedeutend mehr Wismuthydroxyd auf als in neutraler Lösung, doch ist der Unterschied hier weniger ausgeprägt als bei der Zuckersäure.

Die Weinsäure hat 2 OH-Gruppen, die Zuckersäure deren 4. Es wäre zu erwarten gewesen, daß ein Zuckersäure-Mol entsprechend der Weinsäure zumindest 4, möglicherweise auch 5 Bismutylgruppen aufnehmen würde. Die Wismutanalysen eines vom überschüssigen Wismuthydroxyd getrennten aliquoten Teiles der Lösungen ergaben ein Verhältnis der Säure zum Wismut von 1 : 3 bei der Weinsäure und im Maximum 1 : 2,7 bei der Zuckersäure, mit anderen Worten also zeigte sich, daß im Zuckersäure-Mol keinesfalls 4 OH-Gruppen oder gar noch eine Carboxyl-Gruppe mit Bismutyl belegt wird, sondern daß die Zuckersäure wie die Weinsäure höchstens 3 Wismut, vielleicht sogar ein Doppelmol nur 5 Wismut aufnehmen kann.

Die Beurteilung der Befunde wurde wesentlich erleichtert, als herausgefunden wurde, daß aus der vom Wismuthydroxyd-Überschuß befreiten Lösung durch genaue Neutralisation mit Mineral- oder Essigsäure die freien Komplexsäuren unzersetzt ausgefällt werden. Diese Isolierungsmethode ermöglichte erst die zuverlässige Reindarstellung aller jener Komplexsalze, die durch Fällung mit verdünntem Alkohol infolge der Schwerlöslichkeit der Stammsalze einerseits und der Leichtlöslichkeit ihrer Komplexsalze andererseits sehr schwer zu reinigen waren.

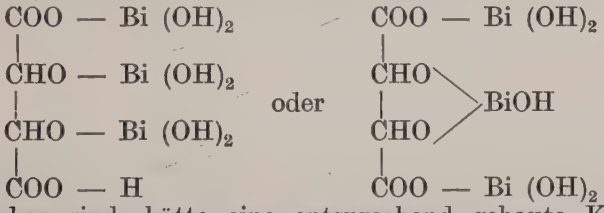
Zudem war nun die Möglichkeit gegeben, das Verhältnis C : Bi in den freien Säuren festzustellen. Sie wurden nach Liebig verbrannt, wenn notwendig mit Kupferoxyd innig gemischt, wobei neben diesem Wismutoxyd als Asche zurückbleibt und Kohlenstoff und Wasserstoff auf normale Weise aufgefangen werden können.

Derart verbrannt wurde für den freien Weinsäurekomplex eindeutig ein Verhältnis von 4 : 3 für C : Bi gefunden, während für den Zucker-

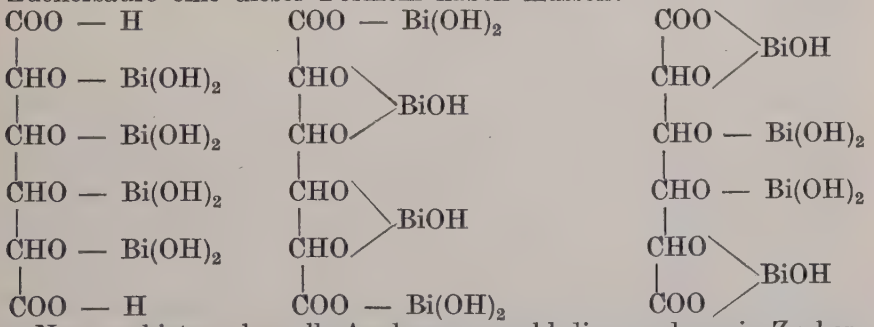
säure-Komplex ein Verhältnis von 6 :3 als wahrscheinlich zu erkennen war. An dieser Stelle sei eine Beobachtung mitgeteilt, die in Bezug auf Arbeiten von Rosenheim und Vogelsang und Vorhergehenden von Interesse ist.

War es nicht weiter verwunderlich, daß bei Angebot eines Überschusses von Wismuthydroxyd sich Komplexsalze bildeten, die die jeweilige Maximalanzahl von Bismutyl-Gruppen enthielten, so ist es doch sehr bemerkenswert, daß auch bei Anwendung von Wismuthydroxyd im Unterschuß und zwar bis hinab in Verhältnisse von 1 : 20 und mehr, unter Beobachtung der reinen Abscheidung, immer das gleiche Salz und die gleiche Säure von der Zusammensetzung 1 : 3 erhalten wurde. Möglich ist es nun immerhin, daß etwa entstehende wismutärmere Komplexsalze — ähnlich wie bei der noch zu beschreibenden Glyzerinsäure — nur in Lösung beständig sind, sich beim Abscheiden in die wismut-reichsten und stabilsten Verbindungen umlagern, und unter der spaltenden Wirkung des Waschwassers überschüssiges Oxysäurealkalisalz abgeben.

Es lag zunächst nahe anzunehmen, daß neuentstehende Komplexverbindungen Formeln aufweisen würden, die der des Weinsäurekomplexes analog sind und da für diesen, seinem Wismutgehalt entsprechend, andere einfachste Formeln als diese



schwer denkbar sind, hätte eine entsprechend gebaute Komplex-Zuckersäure eine dieser Formeln haben müssen:



Nun verbieten aber alle Analysen, sowohl die aus dem ein Zuckersäuremol enthaltenden Volumen, als auch die der freien Säure und des Kaliumsalzes die Annahme von Verbindungen mit 4 Wismut im Mol. Analysen aliquoter Teile der Ansatzlösungen wie auch viele Analysen von Kaliumsalzen deuten eher auf 2,5—3 Wismut pro Mol.

Die Tatsache, daß die Zuckersäure, obgleich sie 4 Hydroxyle besitzt, nicht mehr Wismut aufnimmt als die Weinsäure mit 2 Hydroxylen,

könnte zu einer Erklärung für das abweichende Verhalten beider Säuren betreffs ihrer Aufnahmekraft mit und ohne Alkaliüberschuß dienen.

Wismuthydroxyd besitzt ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt. Almqvist[9]) gibt für BiO·(OH) eine Löslichkeit von 1,44 mg in 1000 ccm an.

Das im Wasser suspendierte Hydroxyd kommt für die Reaktion nur sofern in Betracht, als es, je feiner suspendiert, also je größer seine Oberfläche ist, um so schneller die dem Löslichkeitsprodukt Genüge tuende Konzentration ergänzen kann, wenn diese durch irgend eine Reaktion verringert wird. Für den Umsatz mit den Oxysäuresalzen kommt nur die Anzahl der jeweils gelösten $Bi(OH)_3$ Molekeln bezw. der daraus entstehenden Ionen in Frage. Da dieser Anteil sehr klein ist, kann es nicht verwundern, daß der Umsatz langsam von statten geht. Freies Alkali kann die Umsetzungsgeschwindigkeit auf verschiedene Weise beschleunigen, vielleicht nur durch Vergrößerung der Oberfläche des $Bi(OH)_3$ (Peptisation), oder durch Bildung von Alkoholaten mit den Oxysäuresalzen, oder schließlich, und das ist das Wahrscheinlichste, durch Bildung von Wismutiten.[9a])

Das $Bi(OH)_3$ als amphoterer Elektrolyt kann sowohl nach $Bi \cdots +3\,(OH)'$ bezw. $(Bi — OH)\cdot\cdot + 2\,(OH)'$ und $(BiO)\cdot + (OH)'$ wie auch nach

$$Bi\begin{bmatrix} — OH \\ — OH \\ — O\,.\,. \end{bmatrix}' + H\cdot$$

dissoziieren. In OH'-haltiger Lösung ist als sicher eine Dissoziation des Wismuthydroxyds als Säure anzunehmen.

Wie erwähnt wurde gefunden, daß die Komplexverbindungen der Zuckersäure mit 4 OH-Gruppen höchstens 3 Bismutyle besitzen, während die nur 2 OH-Gruppen besitzende Weinsäure ebenfalls 3 Bismutyle aufnimmt. Es wurde ferner beobachtet, daß die zu Anfang gegen Phenolphtalein neutral reagierende Mischung des Wismuthydroxyds und Natriumtartrats nach einiger Zeit Schütteln deutlich, zum Schluß ziemlich stark alkalisch reagierte, während die OH-Ionen Konzentration der Zuckersäure-Schüttelmischung keine erkennbare Veränderung erfuhr. Nun geht aus der summarischen Bildungsgleichung des Weinsäure-Komplexsalzes hervor, daß aus einer Carboxyl-Gruppe zumindest das Alkali verdrängt und durch Bismutyl ersetzt werden muß, da rein rechnerisch anders keine 3 Bi im Molekül unterzubringen sind. Die Reaktion schafft sich also selbst die für ihren Fortgang irgendwie günstigen OH-Ionen.

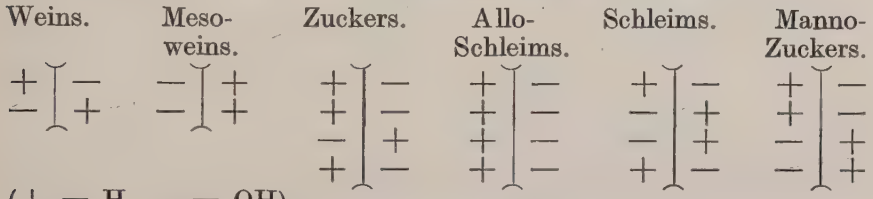
Bei der Bildung des Zuckersäure-Komplexsalzes geschieht nichts derartiges, wie aus dem Verhalten gegen Phenolphtalein beobachtet wurde, und wie auch ohne weiteres aus der Bildungsgleichung ersichtlich ist. Es ist unwahrscheinlich, daß, solange noch ersetzbare H-Atome von Hydroxyl-Gruppen vorhanden sind, carboxylischer Wasserstoff ersetzt werden sollte.

Zusammenfassend kann vorerst also gesagt werden, daß Gegenwart von OH-Ionen die Bildung der Komplexsalze erleichtert und be-

schleunigt, bei weiterhin untersuchten einbasischen Säuren wahrscheinlich sogar bedingt.

Die Zuckersäure hatte, wie gezeigt, den Erwartungen entgegen, nicht mehr Bismutyl-Gruppen aufgenommen als die Weinsäure, obgleich sie eine längere C-Kette darstellt als jene. Es sollte nun untersucht werden, ob Unterschiede im räumlichen Bau der Molekeln von Einfluß auf die Komplexbildung seien.

Die Darstellung in der Ebene gibt die Verhältnisse nur schlecht wieder, doch kann an die Nebeneinanderstellung der Konfigurations-Schemata eine prinzipielle Überlegung geknüpft werden.



(+ = H, — = OH)

Sind auch die OH-Gruppen nicht im Raum fixiert, sondern mit den C-Atomen an der Kette gleichsam drehbar, so ist doch beispielsweise in der Allo-Schleimsäure eine Richtung bevorzugt und die 4 OH-Gruppen sind einander benachbarter als die der anderen Zuckersäuren. Zuckersäure und Weinsäure weisen insofern eine Ähnlichkeit auf, als sie beide die sterisch völlig gleiche Gruppe besitzen.

So wie es die günstigsten Bedingungen für die Weinsäure und Zuckersäure ergeben hatten, wurden Mesoweinsäure, Schleimsäure, Alloschleimsäure und Mannozuckersäure behandelt.

Es ergab sich, daß alle diese Säuren gleichermaßen Komplexsalze zu bilden vermögen, und daß die entstandenen Verbindungen in ihrer Zusammensetzung sich völlig entsprachen.

Es wurden bei den annähernd 400 Ansätzen, die mit den 11 Komplexe gebenden Säuren im Laufe der Untersuchungen gemacht wurden, wohl oft Abweichungen in der Zusammensetzung gefunden, die für Körper anderer Art und kristalliner Beschaffenheit bedenklich wären. Diese Bismutylkomplexe aber sind sehr labiler Natur. Die Kohlensäure der Luft, die schwankende Luftfeuchtigkeit, Licht, ihre Nichtkristallisierbarkeit,*) ihre schleimige Beschaffenheit, die eine Reinigung sehr umständlich macht (bei der man Gefahr läuft, bei zu langem Waschen den Komplex zu zerlegen und Wismut anzureichern), machen Schwankungen von 0,7—1,5% im Bi-Gehalt bei den großen Molekülen von über 800 erklärlich und sind unvermeidbar. Allerdings konnten unter solchen Umständen aus den Analysen allein keine Formeln sichergestellt werden, zumal die Analysen in vielen Fällen nicht ohne weiteres auf einfache Formeln paßten. Es mußte zu anderen Methoden gegriffen werden, um Zusammensetzung und Konstitution aufzuklären, und da erwiesen sich physiko-chemische Messungen als wertvolle Hilfsmittel.

*) Siehe Seite 31 unten und Fußnote.

Vorerst jedoch sollte festgestellt werden, ob die Variation anderer Konstitutions-Faktoren als Unterschiede rein sterischer Natur von Einfluß auf die Bildung von löslichen Komplexen sei.

Man kann die Oxysäuren nach Basizität und Wertigkeit einteilen. Als drittes Einteilungsprinzip kann für die vorliegenden Gesichtspunkte die Stellung der Hydroxyl-Gruppen zu einander und zu den Carboxyl-Gruppen herangezogen werden, d. h. nicht ihre sterische Lage sondern ihr Platz an der C-Kette der Säuren.

Es sollte nach Möglichkeit wenigstens ein Vertreter jedes Typus untersucht werden, soweit durch vorliegende Befunde sein Verhalten noch ungewiß war.

I. Einbasische, zweiwertige Säuren
   1. Glycolsäure
   2. Milchsäure
   3. α-Oxybuttersäure
   4. β-Oxybuttersäure.

II. Einbasische, dreiwertige Säuren
   5. Glyzerinsäure
   6. α-γ-Dioxyvaleriansäure
   7. β-γ-Dioxybuttersäure
   8. Dioxystearinsäure

III. Einbasische, mehrwertige Säuren
   9. Arabonsäure
   10. Glukonsäure
   11. (Glukuronsäure).

IV. Zweibasische, dreiwertige Säuren
   12. Tartronsäure
   13. Äpfelsäure.

V. Zweibasische, vierwertige Säuren
   14. Weinsäure
   15. Mesoweinsäure.

VI. Zweibasische, fünfwertige Säuren
   16. Trioxyglutarsäure.

VII. Zweibasische, sechswertige Säuren
   17. Zuckersäure
   18. Schleimsäure
   19. Alloschleimsäure
   20. Mannozuckersäure.

Alle diese Säuren wurden unter gleichen Bedingungen auf die Fähigkeit, wasserlösliche Komplexsalze bilden zu können, untersucht. Es besteht nun immerhin die Möglichkeit, daß außer den löslichen Komplexsalzen auch unlösliche entstehen können, besonders bei den Säuren, die unter angewandten Bedingungen keine löslichen Salze ergaben. Da jedoch die Herstellung und Untersuchung der erhaltenen löslichen Salze sich sehr umfangreich gestaltet und eine Begrenzung der Untersuchungen nicht nur nach dieser Richtung hin notwendig machte, mußte auf Beobachtungen, die sich auf den unlöslichen Rückstand der Schüttelmischungen erstreckten, verzichtet werden.

Die einbasischen, zweiwertigen Säuren gaben keine löslichen Komplexsalze. Von den einbasischen, dreiwertigen Säuren bot die Glyzerinsäure interessante Erscheinungen.

Während die anderen Säuren dieser Gruppe sich völlig negativ verhielten, löste glyzerinsaures Kalium im ca. 5—6fachen KOH-Überschuß ziemliche Mengen Wismuthydroxyd auf. Wurde nun versucht, aus der filtrierten Lösung die freie Säure zu fällen, wie dies bei der Zuckersäure, Weinsäure und den noch zu beschreibenden Komplexsäuren gelingt, wurde immer ein Produkt erhalten, das in Alkali nur zu ganz geringem Teil wieder löslich war. Wurde die mit Mineralsäure erhaltene Fällung zur Entfernung der eingeschlossenen Salze gewaschen, so wurde sie völlig unlöslich und enthielt keinen Kohlenstoff mehr. Wurde die ursprüngliche Lösung vorsichtig mit Alkohol gefällt und mit fünfzigprozentigem Alkohol gewaschen, so war nach ganz kurzem Auswaschen, ja schon nach scharfem Absaugen die Fällung wasserunlöslich geworden und löste sich auch auf KOH-Zusatz nicht mehr. Eine Fällung mit verdünnter alkoholischer Kalilauge zeigte das gleiche Ergebnis.

Das in Lösung zweifellos bestehende Komplexsalz ist also so leicht zerlegbar, daß es, abgeschieden, durch Wasser sofort in Wismuthydroxyd und Kaliumglyzerinat zerfällt. Es konnte nicht isoliert werden. Seine Existenz ist jedoch zweifelsfrei, wenn auch mit Bestimmtheit keine Angaben über seine Zusammensetzung gemacht werden können. Die Wismutfällung in einem Volumen von bekanntem Glyzerinsäuregehalt ergab in den meisten Fällen einen Gehalt, der einem Bi auf 3 Glyzerinsäure entspricht.

Die untersuchten Säuren der folgenden Gruppe, einbasische Säuren mit mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen, ergaben beständige Komplexsalze.

Die Arabonsäure löste glatt und schnell beträchtliche Mengen Wismuthydroxyd. Sowohl die freie Säure als auch das Kaliumsalz sind einigermaßen widerstandsfähig gegen Wasser. Zwischen den Analysen des eine bekannte Menge arabonsauren Kaliums enthaltenden Volumens des Ansatzes und der gefällten Säure besteht insofern keine Übereinstimmung, als sich in der Lösung ein Verhältnis von etwa 1,2 Bi pro Säuremol ergab, während diese in fester Form einen Prozentgehalt von 72 aufweist, was ca. 2,5 Bi pro Mol entspricht. Über Formeln dieser und der folgenden Komplexe wird an späteren Orten zu sprechen sein. Jetzt seien nur kurz die Ergebnisse der Versuche mitgeteilt.

Die Glukonsäure gab gleichfalls beständige Säure und Salz. Sie nimmt etwa 1,7 Bi pr Mol auf, in fester Form enthält die freie Säure 72% Wismut, was einem Verhältnis von 1 : 3 entspricht.

Auch die Glukuronsäure bildet ein Komplexsalz. Als Säure mit einer Aldehyd-Gruppe zeigt sie in alkalischer Lösung in starkem Maße reduzierende Eigenschaft. Auch bei 0 Grad scheidet sie metallisches Wismut ab. Quantitative Angaben können aus diesem Grunde über ein Salz nicht gemacht werden. Die freie Säure zeigt einen Wismutgehalt von 73,7%, was einem Verhältnis von 1 : 3 entspricht.

Die untersuchten zweibasischen, dreiwertigen Säuren, Tartronsäure und Äpfelsäure, gaben keine löslichen Komplexsalze. Alle untersuchten zweibasischen Säuren mit mehr als einer Hydroxyl-Gruppe dagegen bilden beständige Komplexverbindungen: Weinsäure, Mesoweinsäure, Trioxyglutarsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, Alloschleimsäure und Mannozuckersäure.

Betrachtet man die Konstitution der Säuren, die lösliche Wismutkomplexe geben, und die derjenigen, die unter gleichen Bedingungen wie jene behandelt, keine bilden, so kann man, gestützt auf das ziemlich umfangreiche Untersuchungsmaterial, gewisse Annahmen über die zur Bildung erforderliche Konstitution der Oxysäuren machen.

Keine Komplexsalze gaben:

1. Säuren ohne Hydroxyl-Gruppen.
2. Säuren mit einer OH-Gruppe und einer COOH-Gruppe.
3. Säuren mit einer OH-Gruppe und zwei COOH-Gruppen.
4. Säuren mit zwei benachbarten OH-Gruppen und einer Carboxyl-Gruppe, die von diesen durch ein oder mehrere C-Atome getrennt ist.
5. Säuren mit zwei durch ein C-Atom getrennten OH-Gruppen und einer COOH-Gruppe.

Ein nicht isolierbares, in Lösung jedoch existierendes Komplexsalz ergab:

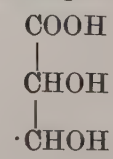
Eine Säure mit zwei benachbarten Hydroxyl-Gruppen und einer gleichfalls benachbarten Carboxyl-Gruppe.

Beständige Komplexsalze ergaben:

1. Säuren mit zwei OH-Gruppen und zwei COOH-Gruppen sämtlich benachbart.
2. Säuren mit mehr als zwei OH-Gruppen und zwei COOH-Gruppen, sämtlich benachbart.
3. Säuren mit vier und fünf OH-Gruppen und einer COOH-Gruppe, sämtlich benachbart.

Da, wie aus dieser Aufstellung ersichtlich, nicht alle Konstitutionsmöglichkeiten durch angestellte Versuche berücksichtigt worden sind, können mit vollkommener Sicherheit keine allgemein gültigen Gesetze aufgestellt werden, etwa derart, daß gesagt würde: Säuren mit dieser Konstitution geben Komplexsalze, Säuren mit jener geben keine.

Die Glyzerinsäure stellt nun sowohl in ihrem Verhalten zu Wismuthydroxyd wie auch in ihrem Bau in gewissem Sinne die Grenze zwischen den untersuchten Komplexbildnern und Nichtbildnern dar, indem sie zwar die nach den Beobachtungen scheinbar notwendige Gruppe



enthält, d. h. drei durch Basen ersetzbare H-Atome, die an benachbarten Gruppen hängen. Zwei OH-Gruppen scheinen jedoch zur

Komplexbildung mit dem Wismuthydroxyd nur dann befähigt zu sein, wenn sie von zwei Carboxyl-Gruppen benachbart sind. Ist nur eine vorhanden, so entstehen zwar Komplexverbindungen (wahrscheinlich höherer Ordnung), in fester Form jedoch sind diese dann nicht beständig. Einbasische Säuren geben nur Komplexsalze wenn mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen vorhanden sind.

Es kann somit zusammenfassend gesagt werden, daß:

1. die Bildung von löslichen Bismutyl-Komplexsalzen mit Alkoholsäuren bedingt ist von mindestens 3 benachbarten ersetzbaren H-Atomen carboxylischer oder hydroxylischer Natur (doch sind zumindest zwei OH-Gruppen erforderlich und 1 COOH muß außerdem zur Salzbildung frei bleiben),

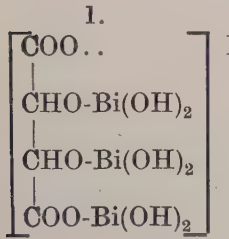
2. wenn überhaupt Komplexsalze entstehen, nur solche mit 2,5 bis 3 Bi pro Säure-Mol in fester Form erhalten wurden, bemerkenswerter Weise unabhängig von einem Überangebot an OH-Gruppen wie an Wismuthydroxyd,

3. die Oxysäuren mit gerader Anzahl der C-Atome (Weinsäuren, Zuckersäuren, Glukonsäure) beständigere und einheitlicher zusammengesetzte Verbindungen ergeben, als die mit ungerader C-Kette (Glyzerinsäure, Arabonsäure, Trioxyglutarsäure).

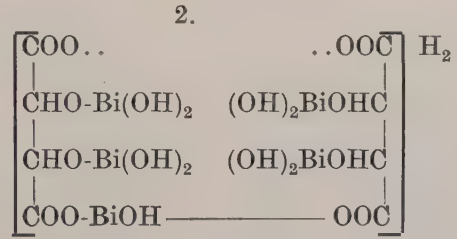
Versucht man nunmehr, die theoretisch denkbaren Konstitutionsformeln für die erhaltenen Komplexsalze aufzustellen, die der prozentischen Zusammensetzung entsprechen, so sieht man, daß für die freien Säuren im allgemeinen nur wenige Möglichkeiten in Betracht kommen, während für die Alkalisalze eine Entscheidung wesentlich unsicherer ist.

1. Weinsäure.

1.



2.



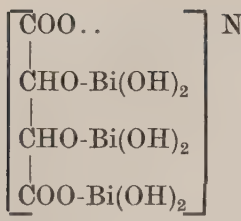
	%Bi*)	%C	%H	Mgew.	—xH_2O**)
1.	76,2	5,86	0,37	819	—3H_2O
2.	73,5	6,78	0,49	1415	—4H_2O

Gefunden:

Bi	C	H
76,7	5,76	0,36

*) Sämtlichen Berechnungen dieser Arbeit ist ein Atomgewicht für Bi von 208 zugrunde gelegt.

**) Die Molekulargewichte sind auf die wasserfreien Verbindungen bezogen. Die letzte Spalte gibt an, wieviel H_2O von der betreffenden Formel in Abzug zu bringen sind.



% Bi	% Na	Mgew.	—xH_2O
74,2	2,7	841	—3H_2O

Gefunden:

% Bi	% Na	
74,1	3,0	
74,7	2,5	(gewaschen, bis Opaleszenz beim Lösen auftrat)

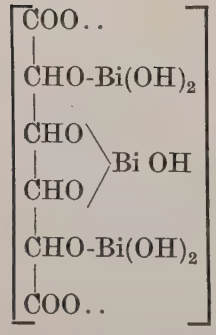
Nach der Bildungsweise der Komplexverbindungen ist es, wie später gezeigt wird, sehr wahrscheinlich, daß Salze mit höherem Na-Gehalt entstehen. Es ist auch versucht worden, solche Salze unzersetzt zu isolieren, doch konnten trotz vieler Mühe und möglichst weitgehender Fernhaltung von Wasser keine Salze erhalten werden, die konstante Verhältnisse für Bi : Na zeigten.

2. Mesoweinsäure.

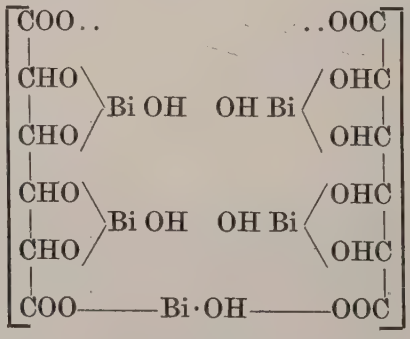
Wie Weinsäure.

3. Zuckersäure.
4. Mannozuckersäure.
5. Schleimsäure.
6. Alloschleimsäure.

1.



2.



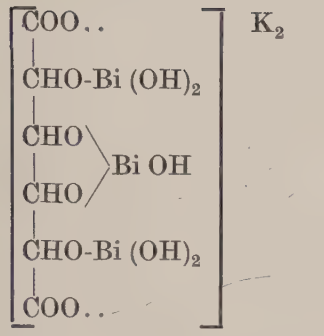
	% Bi	% C	% H	Mgew.	—x H_2O
1.	71,0	8,2	0,8	879	—2 H_2O
2.	69,5	9,62	0,73	1499	—2 H_2O

Gefunden:

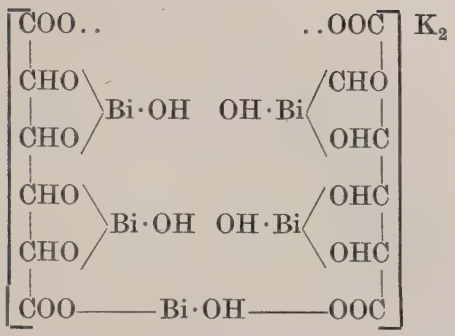
	% Bi	% C	% H
	70,5	8,4	0,85
bis	71,7	8,1	1,2

Hiernach wäre sowohl Formel 1 wie auch Formel 2 möglich.

1.



2.



	% Bi	% K	Mgew.	$-xH_2O$
1.	65,3	8,2	955	$-2H_2O$
1.	64,0	8,05	973	$-1H_2O$
2.	66,1	4,96	1575	$-2H_2O$
2.	65,3	4,90	1593	$-1H_2O$

Die Analysen vom Zuckersäure-Tribismutylkalium zeigten in verschiedenen dargestellten Salzen erhebliche Schwankungen in der Zusammensetzung, ohne daß Abweichungen in der Darstellungsweise wissentlich gemacht wurden. Die Maximalmenge, die von zuckersaurem Kalium im fünffachen Alkaliüberschuß gelöst wurde, betrug immer gleichermaßen 2,7 Bi pro Mol. Die freie Säure zeigte ebenfalls eine sehr konstante Zusammensetzung und zwar von 3 : 1. Nach eingehenden Versuchen stellte sich heraus, daß die Schwankungen auf zwei Ursachen zurückzuführen waren. Erstens sind die zuckersauren Komplexsalze höheren Kaliumgehaltes scheinbar beständiger als die der Weinsäure (wenn hier solche überhaupt angenommen werden sollen), und man muß sehr lange waschen, um ein konstantes Verhältnis Bi : K zu erreichen. Zweitens zeigte sich, daß die Alkalisalze der Komplexsäuren äußerst hartnäckig H_2O festhalten. Die Bildung erwies schon, daß das Wasser in diesen Verbindungen einen konstitutionswichtigen Faktor darstellt, indem nämlich die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Bildung der Salze sowie die Ausbeute wesentlich von dem Alter des Wismuthydroxyds abhängig ist. Dieses soll tunlichst frisch gefällt sein, keinesfalls darf es an der Luft eintrocknen. Es wurde daher unter Wasser in Kuchen oder suspendiert aufbewahrt.

Das Verhalten der Salze beim Trocknen zeigte deutlich den konstitutionellen Charakter des Wassers in diesen Verbindungen (seltsamerweise viel weniger ausgeprägt in den freien Säuren).

Die an der Luft aufbewahrten, vorher mit absolutem Alkohol gewaschenen und scharf abgesaugten Fällungen der Salze (und der Säuren) werden je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft schneller oder langsamer zu klar durchsichtigen, glasigen Scheiben, die durch die

ungleichmäßige, vom Rande aus beginnende Eintrocknung von Sprüngen durchzogen werden. Sie lassen sich pulvern und geben ein weißes, völlig unklebriges Pulver. Bis 125° getrocknet verliert dieses ziemlich schnell Wasser. Bei 130° beginnt das weiße Pulver sich leicht gelblich zu verfärben und nimmt von nun an nur langsam und wenig an Gewicht ab. So getrocknet, ist es äußerst hygroskopisch; schon während der schnell ausgeführten Wägung nimmt es erheblich an Gewicht zu.

Wurde das Salz bei 140° weiter getrocknet, verlor es noch ca. 1 Mol H_2O, begann aber fortschreitend eine gelbe bis gelb-braune Färbung anzunehmen. Bis zum eben beginnenden Gelbstich, also kurz bei 130° getrocknet, sind die Salze meist noch gut im Wasser löslich; längere Zeit bei dieser Temperatur vermindert die Wasserlöslichkeit beträchtlich, und bei 140° getrocknet sind sie ganz unlöslich geworden, können jedoch durch Alkali-Zusatz in wenig Wasser langsam gelöst werden.

Dies Verhalten entspricht weitgehend Beobachtungen, die H. Itzig[10]) am äpfelsauren Uranyl gemacht hat. Auch dieses Salz gibt erst bei 140° 1 H_2O ab.

Ad. Paira[11]) machte an von ihm dargestellten Di-Glycolsäure-Ferriaten ähnliche Beobachtungen. Danach kristallisiert die freie Säure wasserfrei, während das $1H_2O$ enthaltende Kaliumsalz bei 135—140° nur ein halbes Mol Wasser abgibt und bei 170—180° Zersetzung eintritt.

Diese feste Bindung des Wassers, die bei einer großen Anzahl derartiger, doch auch anderer Verbindungen beobachtet wurde, erschwerte in starkem Maße eine sichere Aufstellung von Formeln.

Aus der freien Säure dargestellte Salze zeigten bei 130° getrocknet die Zusammensetzung

$$Bi = 64{,}3\% \qquad K = 7{,}8\%,$$

bei 140° getrocknet

$$Bi = 65{,}8\% \qquad K = 8{,}0\%.$$

Mit Sicherheit einen Prozentgehalt für H_2O anzugeben, ist nicht möglich, da sämtliche Salze nicht kristallin erhalten wurden und in ihrer gelartigen Beschaffenheit sehr schwankenden Wassergehalt zeigten. Im Chlorcalcium-Natronkalk-Exsiccator längere Zeit aufbewahrt und dann bei 130° getrocknet, verloren die Salze noch ca. 1 H_2O, bei 140° 2 H_2O.

Wurde die filtrierte Lösung, die beim Schütteln erhalten wird, in alkoholische Kalilauge gegossen, die Fällung mit dieser und schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen, bis kein Kalium mehr mit dem Alkohol wegfloß, wurden meistens Salze erhalten, die 63,8% Bi und 7,1% K zeigten (130°). Diese Zusammensetzung entspricht einem Salz nach Formel 2, nur daß man eins der Hydroxyl-Wasserstoff-Atome durch ein drittes K ersetzt annehmen muß.

Schließlich wurde versucht, ein Salz herzustellen, das einen größtmöglichen K-Gehalt haben sollte. Die freie Säure wurde in ganz wenig 50%iger Kalilauge gelöst, die klare Lösung in alkoholische Kalilauge gegossen und die Fällung kurz mit absolutem Alkohol gewaschen.

Bei 100° im hohen Vakuum getrocknet, zeigte dieses Salz eine Zusammensetzung von

$$Bi = 60{,}7\% \qquad K = 11{,}3\% \qquad C = 8{,}3\%.$$

Aus den bisherigen Darlegungen geht hervor, daß als völlig einheitliche Verbindungen einstweilen nur die Weinsäure-Komplexe (Salz und Säure) und von den Zuckersäure-Komplexen nur die freie Säure anzusprechen sind, während die Salze dieser Säure einen allmählichen Übergang von den Verbindungen mit höherem K-Gehalt zu denen mit niederem aufweisen, und es bisher nicht möglich war, außer dem Bi-reichsten Salz völlig einheitliche Salze anderer Zusammensetzung zu isolieren. Als sehr wahrscheinlich allerdings muß deren Existenz gelten.

7. Trioxyglutarsäure.

Die Analyse der freien Säure ergab 71,5% Wismut und 7,3% Kohlenstoff. Hiernach ist eine Entscheidung zwischen den, der Formel 1 und Formel 2 der Zuckersäure entsprechenden Formeln nicht möglich. Für das Kaliumsalz wurde 58,2—58,9% Bi und 10,7—11,9% K gefunden.

Die Analysen der freien Säure lassen keinesfalls die Annahme einer solchen mit nur 2 Bi im Mol zu, während die aus dieser hergestellten Salze stark auf derart zusammengesetzte deuten. Dieser abweichenden Zusammensetzung von Salz und Säure entspricht jedoch das Verhalten der freien Säure beim wieder Lösen in Alkali. Es konnte nämlich niemals die freie Säure restlos in das Salz verwandelt werden, sondern es blieb trotz aller Bemühungen immer ein unlöslicher Rückstand.

8. Arabonsäure.

Die freie Säure wies 72,9% Bi und 8,3% C auf. Wie bei der Trioxyglutarsäure kann auch hier sowohl eine der Formel 1 wie Formel 2 entsprechende Konstitution angenommen werden. Die Verhältnisse für das erhaltene Kaliumsalz liegen ganz ähnlich wie bei dem trioxyglutarsauren Kalium. Es zeigte eine Zusammensetzung von 63,2% Bi und 8,8% K. Der hohe Kaliumgehalt dieses Salzes macht es wahrscheinlich, daß hier ein hydroxylisches Wasserstoff-Atom durch ein zweites K ersetzt ist.

9. Glukonsäure.

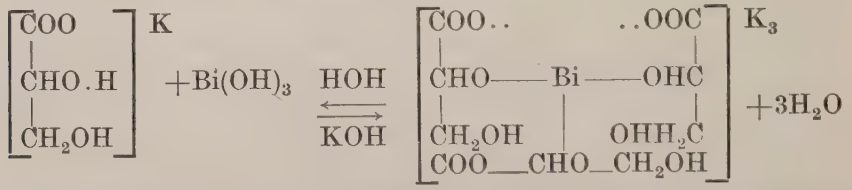
Die freie Säure besitzt eine Zusammensetzung von 72,4% Bi, 7,7% C, 0,78% H, die einer Formel 1 entsprechenden Formel Genüge tut. Für das Kaliumsalz ergab sich ein Bi-Gehalt von 66,9—67,7%, und ein K-Gehalt von 5,8—6,2%. Diese Zusammensetzung deutet auf eine der Formel 2 entsprechende Konstitution hin.

10. Glukuronsäure.

Die gefundene Zusammensetzung von 73,7% Bi und 10,5% C läßt allenfalls eine Formel 1 entsprechende Konstitution annehmen. Ein Salz konnte nicht hergestellt werden, da in alkalischer Lösung sehr starke Reduktion vor sich geht und auch bei niedriger Temperatur sehr schnell metallisches Wismut abgeschieden wird.

11. Glyzerinsäure.

Dem in Lösung festgestellten Verhältnis von Säure: Bi = 3 : 1 könnte etwa diese Konstitution entsprechen.



Aus dieser Konstitution und Bildungsweise geht hervor, daß dieser Komplex durch Wasser viel leichter zerlegt werden muß als die Komplexsalze, in denen das Bi als BiOH enthalten ist.

B. Das optische Verhalten.

Die Fähigkeit, die optische Aktivität hydroxylhaltiger Verbindungen zu beeinflussen, hat das Wismut mit einer Reihe anderer Elemente gemein.[11a]) Die Literatur über diese Erscheinungen ist sehr umfangreich.

Der Einfluß von Bor, Antimon und Arsen auf die Weinsäuren ist schon vor über 100 Jahren von Biot[11b]) beobachtet worden. Mit Ausnahme des Brechweinsteins sind in festem Zuszand jedoch erst in neuerer Zeit solchartige Komplexverbindungen erhalten worden.

1895 hat L. Kahlenberg[12]), ein Schüler Ostwalds, weinsaure Verbindungen des Bleis, Kupfers und Antimons einer eingehenden und sorgfältigen Untersuchung unterzogen. Da es ihm noch nicht gelungen war, in festem Zustand diese Komplexe zu isolieren, wandte er zur Aufklärung ihrer Konstitution verschiedene physiko-chemische Methoden an. Er fand, daß in Lösungen, in denen komplexe Kaliumbleitartrate und Kaliumkupfertartrate angenommen waren, nur sehr geringe Pb- bezw. Cu-Ion-Konzentrationen vorhanden sind. Die molekulare Leitfähigkeit erwies sehr starke Hydrolyse, denn von v35—v920 steigt Λ von 75—243, also außerordentlich viel stärker, als sie nach der O-W-B-Regel dürfte. Die Molekulargewichte, die auf 393 berechnet waren, zeigten in verdünnten Lösungen (kryosk. gemessen) ca. 400, woraus gefolgert wird, daß Doppelmole vorhanden sein müssen, da die Verbindungen als Neutralsalze stark dissoziiert sein müssen. Gleichermaßen sind für Boryl-, Arsenyl- und Antimonyl-Tartrate Doppelmole anzunehmen. In verdünnten Lösungen besteht starke Dissoziation und Hydrolyse. Molekulargewichts-Bestimmungen des Brechweinsteins stützen die Doppelformel von Clarke u. Evans[13])

$KC_4H_4O_6Sb{<}^{O}_{O}{>}SbC_4H_4O_6K$. Endlich werden eine große Reihe von Pb-, Cu-, Sb-Ion-Konzentrationsmessungen angegeben, die an Komplexen dieser Metalle mit Oxysäuren und höheren Alkoholen gemacht wurden. Es wird gefunden, daß mit steigender OH-Gruppen-Zahl die Komplexe stabiler werden.

Wenig später machte P. Walden[14]) Mitteilung über ein neues die Drehungsgröße steigerndes Mittel. Nicht die Isolierung von etwa entstandenen Verbindungen war das Ziel jener Untersuchung, sondern es war darum zu tun, kleine Mengen Äpfelsäure nachweisbar zu machen. Es gelang dies durch Zusatz von Uranylnitrat und Alkali zu der die Äpfelsäure enthaltenden Lösung. Ein Maximum der Drehung wurde gefunden, wenn auf 1 Mol Säure 4 KOH und 1—4 Uranylnitrat angewandt wurden, d. h. wenn sowohl das NO_3 wie die COOH-Gruppe neutralisiert waren. Außer Äpfelsäure zeigten noch eine Reihe anderer Oxysäuren das gleiche Verhalten. P. Walden spricht in dieser Veröffentlichung die Ansicht aus, daß Ursache der Aktivitätssteigerung die Bildung von Komplexsalzen des Uranyls mit den Oxysäuren sei.

1899 untersuchten Rosenheim u H. Itzig[15]) von Rosenheim und Woge dargestellte komplexe Beryllium-Tartrate der Zusammensetzung $K_2O \cdot 4BeO \cdot 2C_4H_4O_5 + xaq$ und $K_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_4H_4O_5 + xaq$.

Sie folgern aus der geringen Zunahme der Molekular-Rotation, daß schon in ziemlich konzentrierten Lösungen eine fast vollständige Dissoziation besteht und daß im Gegensatz zu den Boryl und Arsenyl-Tartraten das Anion nicht hydrolisiert, da die molekulare Drehung auch bei starker Verdünnung ziemlich konstant bleibt. Es werden Konstitutions-Formeln angegeben, in denen eine COOH-Gruppe der Weinsäure mit BeOH belegt ist, während die beiden Alkoholwasserstoffatome durch Be ersetzt sind. Es wird jedoch als möglich eine entsprechende Doppelformel angegeben, in der nach Austritt von einem H_2O das verbliebene Sauerstoffatom der einen Beryllyl-Gruppe als Brücke fungiert.

H. Itzig[16]) setzte auf Veranlassung von P. Walden die Untersuchungen über die Uranyl-Verbindungen fort. Es gelang die Isolierung von Äpfelsäure- und Weinsäure-Uranylsalzen. Die Uranyl-Gruppe ersetzt nach H. Itzig ein carboxylisches H-Atom. In ihrem optischen Verhalten entsprechen die Salze den von Walden gefundenen Maximalwerten.

Bullnheimer[17]) gelingt nunmehr die Isolierung der von Kahlenberg in Lösung untersuchten Kupfernatriumtartrate, die er kristallisiert erhält und für die er folgende Formeln angibt:

$$C_4H_2O_6CuNa_2 + C_4H_2O_6Na_4 + 13\,H_2O$$
$$C_4H_2O_6CuK_2 + C_4H_2O_6K_4 + 8\,H_2O$$
$$C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4 + 2\,H_2O$$
$$C_4H_2CuO_6Cu(NH_3)_4$$

Rosenheim u. Vogelsang[18]) hatten eine Reihe von Messungen mitihrem eingangs angeführten Tribismutylkaliumtartrat gemacht. Sie geben eine Verdünnungsreihe ihres Salzes, eine Tabelle, die den Einfluß von Natronlauge auf dieses zeigt und eine Reihe von Messungen an in verschiedenem Verhältnis gemischten Lösungen von Wismutnitrat-Glyzerin, Weinsäure und Natronlauge. Besonders die in dieser Tabelle niedergelegten Beobachtungen sind für eine Aufklärung der Komplexe nicht sonderlich geeignet, da einerseits sowohl Glyzerin als

auch Weinsäure komplexbildende Stoffe sind und andererseits die Mengen der zusammengebrachten Lösungen keine übersichtlichen Verhältnisse zeigen. Allerdings geben die Forscher zu, daß die mitgeteilten Versuche noch keine Schlüsse auf Konstitutionsänderungen zulassen.

Grossmann[19]) untersuchte in einer Reihe eingehender Arbeiten das Verhalten von Blei, Wismut, Kupfer und Antimon-Komplexen. Auf diese im Hinblick auf vorliegende Untersuchungen besonders interessanten Arbeiten sei im Original verwiesen, da sie zu umfangreich sind, um sie auch nur auszugsweise wiederzugeben.

Schließlich seien noch die Untersuchungen Boesekens[19a]) erwähnt, der die Einwirkung von Borsäure auf hydroxylgruppen-haltige Verbindungen studierte, um die sterische Lage der an C gebundenen OH-Gruppen aufzuklären.

Zusammengefaßt ergibt sich somit Folgendes: Eine Reihe von Elementen aus fast allen Gruppen des periodischen Systems sind, zumeist in Form ihrer Oxyde, befähigt, komplexbildend in alkoholgruppenhaltige Verbindungen einzutreten. Sind diese optisch aktiv, wird die Rotation meist bedeutend beeinflußt. Sowohl hydroxylische wie carboxylische H-Atome werden ersetzt. Da gleiche Komplexsalze in verschiedener [OH'] verschiedenes optisches Verhalten zeigen, kann angenommen werden, daß sie in verschiedener Konstitution auftreten können. Bei einigen Verbindungen sind doppelmolige Konstitutionen sicher gestellt.

Die hier mitgeteilten Versuche sind nicht nach einem von vornherein festliegenden Plan angestellt worden, sondern haben sich zwangläufig auseinander ergeben.

Die vom überschüssigen Wismuthydroxyd befreite Lösung des Zuckersäure-Komplexsalzes, die außer diesem (2,7 Bi: 1 Säuremol) noch ca. 10 KOH enthielt, zeigte eine sehr starke Rechtsdrehung. Es wurde nun eine Lösung hergestellt, die genau $^5/_{100}$ Mole zuckersauren Kalis und $^{50}/_{100}$ Mole KOH enthielt, mit Bi $(OH)_3$ bis zur Sättigung geschüttelt und nach quantitativer Trennung vom überschüssigen Hydroxyd auf 400 gefüllt.

Je 20 ccm dieser Lösung wurden abwechselnd mit Wasser, KOH, HCl und H_2SO_4 auf 25 ccm gebracht, so daß immer 100 ccm $^1/_{100}$ Mol zuckersauren Kalis enthielten. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß Zusatz von KOH die Drehung wenig vermindert, fortschreitender Zusatz von Säure, was ja gleichbedeutend ist mit allmählicher Verminderung der 10 Mol KOH, jedoch die Drehung schließlich auf einen kleinen Betrag reduziert. Unter den Betrag von 1 Mol KOH konnte nicht gegangen werden, da die ausfallende freie Komplexsäure dann nicht wieder zur klaren Lösung gebracht werden konnte. Nach diesem Vorversuch wurde ein reines Kaliumsalz des Zuckersäure-Komplexes polarisiert.

Bekanntlich besitzt das neutrale zuckersaure Kalium nur eine sehr schwache Rechtsdrehung, im Alkali-Überschuß überhaupt keine

meßbare. Es zeigte sich nun die auffallende Erscheinung, daß auch das neutrale Zuckersäure-Tribismutylkalium so gut wie keine meßbare Drehung besitzt. Die in Tabelle 2 angeführten $^1/_{10}$ und $^2/_{10}$ Mol KOH in Ansatznummer 1 und 2 mußten der Lösung zugesetzt werden, da das zu den Reihen angewandte Komplexsalz sich sonst nicht völlig glasklar löste und nur so gute Messungen gemacht werden konnten. Aus den Ergebnissen und besonders aus dem Kurvenverlauf geht jedoch zweifelsfrei hervor, daß dem neutralen Komplexsalz selbst keine oder höchstens eine sehr minimale Drehung zukommt.

Kurve I, Fig. 1, Seite 42, zeigt den Einfluß von freiem Alkali auf das Zuckersäure-Komplexsalz. Die Abszisse stellt pro 0,5 cm (verkleinerter Maßstab) $^1/_{1000}$ Mol KOH in 100 ccm dar. Dieser Kurve entspricht ein Gehalt von $^1/_{1000}$ Mol Komplexsalz in 100 ccm. Auf der Ordinate sind die abgelesenen Grade direkt abgetragen, was für die Vergleichung am einfachsten erschien. Die spezifische Drehung anzugeben, hätte nur Sinn, wenn die c des Komplexsalzes in allen Versuchsreihen die gleiche wäre. Da dies nicht der Fall ist, würde die Abtragung von $[\alpha]_D$ kein klares Bild geben.

Die Drehung des Zuckersäure-Tribismutylkalis steigt nach Zugabe von 1 Mol KOH um ca. 0,62°, nach Zugabe von 2 Molen um annähernd den gleichen Betrag. Bei weiterem Zusatz wird die Zunahme der Drehung geringer, und von 15 Mol KOH an erhöht ein weiterer Zusatz die Drehung nicht mehr, die bis 100 Mol KOH unverändert ca. 2,1° zeigt. Dieser Ablenkung entspricht eine spezifische Drehung von 365° bezogen auf zuckersaures Kalium, von 109,4° auf das Komplexsalz mit Mgew. 955 bezogen. Zwei Beobachtungen wurden bei dieser Reihe gemacht, die auffällig erschienen.

Es zeigte sich, daß die Drehung aller Lösungen dieser Reihe mit der Zeit deutlich abnimmt. Die höchste Drehung wurde immer sofort nach Lösen des Salzes beobachtet. Der Unsicherheits-Faktor bei der Messung der Maximaldrehung ist sehr unbedeutend, da die Abnahme während der ersten zwei Stunden nicht über 0,05° beträgt. Nach 72 Stunden zeigten die Lösungen eine durchschnittliche Abnahme der Drehung um 0,4°.

Diese Abnahme der Drehung muß ihre Ursache in einer Konstitutionsänderung des Komplexsalzes bezw. des aktiven Anions haben. Ist es nicht sonderlich auffällig, daß der Eintritt von räumlich sehr ausgedehnten BiOH-Gruppen die Asymmetrie der aktiven C-Atome vergrößert, so ist ein Zurückgehen der Drehung mit dem Altern der Lösungen bemerkenswert insofern, als diese Erscheinung die Annahme einer Hydrolyse oder eines Dissoziationsvorganges nötig zu machen scheint. (Großmann[19]) hat an den Kalium-Bleisalzen der Weinsäure ebenfalls eine Veränderung der Drehung mit der Zeit beobachtet, gibt jedoch keine Erklärung für diese Erscheinung an). Weiter zeigte sich, daß bei 40° die Lösungen eine deutlich geringere Drehung aufweisen als bei 20°t, und daß sie bei Abkühlung nicht mehr ganz ihren ursprünglichen Wert erreichten.

Nimmt man eine Hydrolyse an, so kann diese dann nur sehr gering-

fügig sein, denn einerseits sind die Drehungen wochenalter Lösungen nur um kleine Beträge geringer als die Anfangsdrehungen, und andererseits müßte eine weitgehende Hydrolyse zu Niederschlägen oder Färbungen führen. Einer Hydrolyse widerspricht auch die Beobachtung, daß die Konzentration der Komplexsalze ohne oder nur von sehr geringem Einfluß auf die spezifische Drehung ist. (Siehe Tabelle 3, Nr. 63ff. und Tabelle 5, Nr. 99ff.)

Es war bei dem Vergleich der Größe der Drehung der ursprünglichen Lösungen des Wismuthydroxyds in zuckersaurem Kali und Lösungen, die aus dem isolierten Komplexsalz hergestellt waren, aufgefallen, daß letztere bei gleicher KOH-Konzentration eine geringere spezifische Drehung aufwiesen, als die entsprechenden Lösungen aus der Ansatzmischung, daß auch mit stärkerer KOH-Konzentration hergestellte Lösungen in ihren höchsten Werten beträchtlich hinter der Ablenkung der Mischungslösungen zurückblieben. In diesen befindet sich nun ein anderes Verhältnis von Bi : Zuckersäure, als in dem festen Komplexsalz, denn wie erwähnt, nimmt ein Mol zuckersaures Kali nur 2,7Bi auf.

Da zuckersaures Kali nur eine sehr geringe, bei Gegenwart freien KOH's k e i n e meßbare Drehung aufweist, müßte, wenn wirklich überschüssiges zuckersaures Kali sich n e b e n dem stark drehenden Komplexsalz befindet, jenes ohne jeglichen Einfluß auf die Größe der Drehung des mit ihm in gleicher Lösung befindlichen Komplexsalzes sein (wenn man von dem geringfügigen Einfluß der Zurückdrängung des Dissoziations-Grades durch das zuckersaure Kali absieht).

Kurve II in Fig. 1 zeigt das optische Verhalten einer Lösung des gleichen Komplexsalzes wie in Kurve I, nur daß hier ein Mol zuckersauren Kalis, neutral, zugesetzt wurde. Bis 2 Mol KOH verlaufen beide Kurven ziemlich gleich, bei 3 Mol KOH liegt jedoch schon der Wert von Kurve II wesentlich höher, bei 5 Mol beträgt die Differenz über einen Grad. Nach einem scharfen Maximum bei 5 und 6 Mol Alkalität geht die Drehung wieder stark zurück, schneidet Kurve I und zeigt bei 100 Mol Alkalität eine fast $0{,}5^0$ geringere Drehung als die Lösung ohne Zusatz von zuckersaurem Kali.

Bei Zusatz von zwei, fünf, acht Mol zuckersauren Kalis, mit anderen Worten, bei einem Verhältnis von Bi : Zuckersäure von 3 : 3, 3 : 6, 3 : 9 ergaben sich Kurven, die im ganzen Kurve II gleichen, bei fortschreitendem Zuckersäure-Zusatz aber immer geringere Maxima erreichen. Außerdem tritt eine auffällige Regelmäßigkeit in Erscheinung. Bei dem Verhältnis 3 : 2 liegt die Maximaldrehung bei 5 und 6 Mol KOH, bei 3 : 3 bei 3—6, bei 3 : 6 und bei 3 : 9 wiederum bei 5 und 6 Mol KOH.

Kurve IV und V zeigen ein Übergehen der Drehung in die entgegengesetzte Richtung. Die überhaupt höchste Drehung wurde erreicht, wenn einem Mol Komplexsalz 0,5 Mol zuckersauren Kalis und 5—6 Mol freien KOH's zugesetzt wurde.

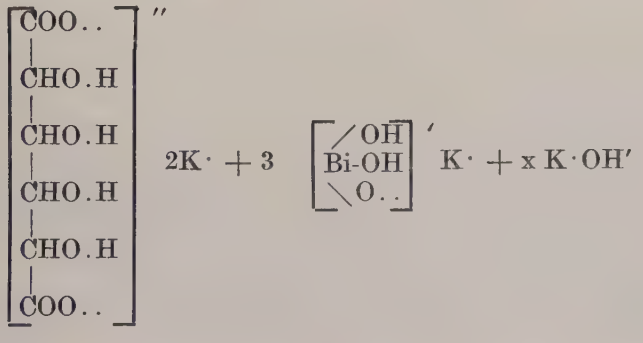
Wie bei Reihe I (Kurve I) wurden auch bei den Ansätzen mit Zusatz von zuckersaurem Kali Veränderungen der Ablenkung mit dem Alter

der Lösungen beobachtet. Hatten die Lösungen des reinen Komplexsalzes ihre Maximaldrehung im Anfang, so erreichten Lösungen, denen zuckersaures Kali zugesetzt war, ihre Höchstablenkung immer erst nach 1—2 Tagen. Ebenso verhielt es sich mit Messungen bei 40°. Diese sind nicht in den Tabellen verzeichnet, da sie, wie auch die Messungen der alternden Lösungen, nur die Richtung der Veränderung erkunden sollten und zuverlässige Punkte bei Wiederholungen mit neuen Lösungen nicht ermittelt werden konnten. Es sei bemerkt, daß auch die Messungsergebnisse bei 20° mit Salzen aus verschiedener Darstellung um kleine Beträge differierten, die erhaltenen Kurven jedoch zeigten immer eine entsprechende Krümmung.

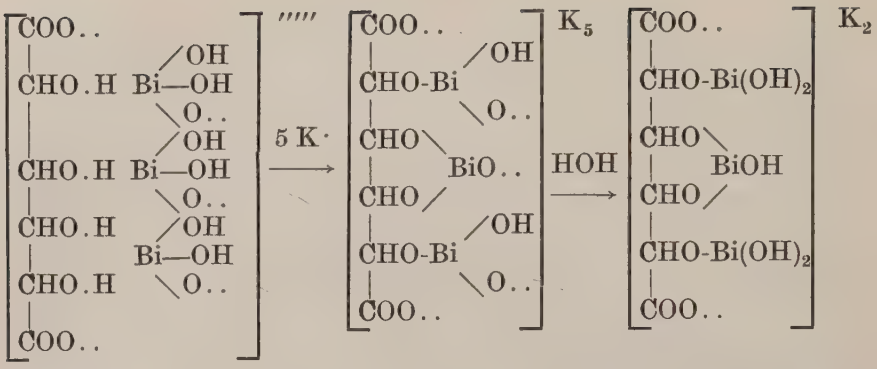
Man darf nun wohl annehmen, daß hier die allmähliche Zunahme der Drehung mit Zeit und Temperatur aus einem Vorgang stammt, der die Abnahme, die bei Kurve I beobachtet wurde, nur überdeckt. Es scheint sich allmählich aus dem Komplexsalz und dem zugesetzten zuckersauren Kali ein Komplex höherer Ordnung zu bilden, der eine stärkere Drehung besitzt als das einfache Komplexsalz.

Um dieses merkwürdige optische Verhalten zu erkären, muß man zunächst betrachten, wie die Bildung der Komplexsalze zustande kommen könnte.

Wie erinnerlich, wird die Bildung dieses und der anderen Wismutkomplexsalze in starkem Maße durch Anwesenheit von OH-Ionen gefördert und beschleunigt. Ist schon in den Oxysäuren neben der normalen Dissoziation noch eine solche der Alkohol-H-Atome deutlich bemerkbar, so wird die Anwesenheit von OH-Ionen in der Lösung des Salzes diese erheblich verstärken. Außerdem darf man annehmen, daß die OH-Ionen hervorragend die saure Dissoziation des Ampholyten $Bi(OH)_3$ begünstigen. Es wäre dann in Lösung vorhanden:



Die Anionen treten zu einem neuen komplexen Anion zusammen, das 5 elektrische Valenzen, bei genügend großer OH-Ionen-Konzentration vielleicht bis 11 betätigt. Bei der Abscheidung dieses Komplexsalzes wird unter Wasseraustritt zunächst ein Salz mit hohem Kaliumgehalt erhalten, welches hydrolysiert und schließlich das vorliegende Zuckersäure-Tribismutylkalium ergibt.



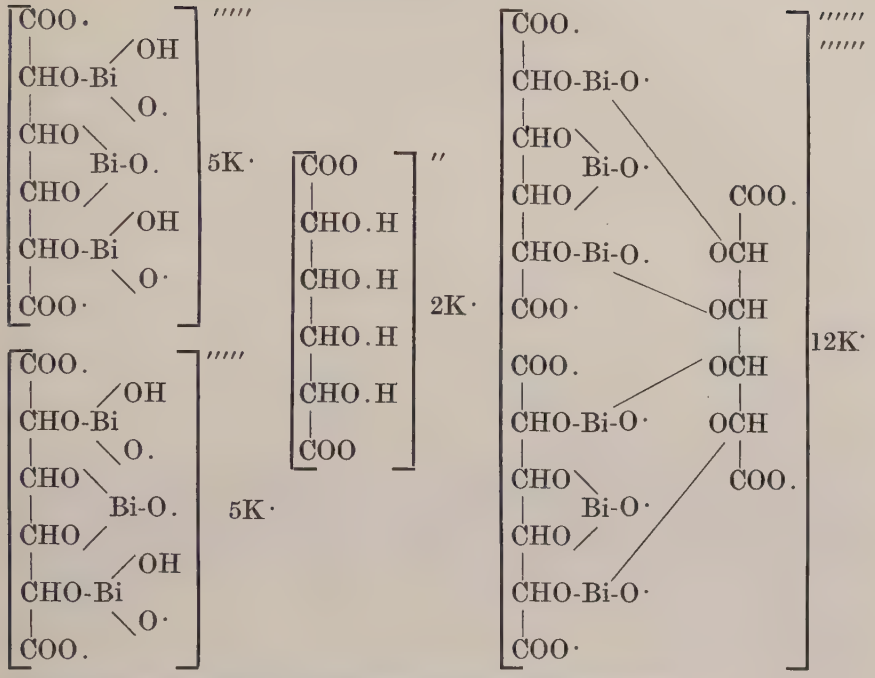
Dieses Salz in OH-Ion-freie Lösung gebracht, zerfällt normal in R″ + 2 K·. Nimmt man nun an, daß dem Anion in dieser Konstitution starke optische Aktivität zukommt, muß man sich das beobachtete Fehlen derselben aus einer Veränderung, einer Hydrolyse oder Dissoziation zweiter Stufe erklären. Es ist aber wohl möglich, daß in diesem Anion sich ein optisches Gleichgewicht findet, das es inaktiv erscheinen läßt. Es ist schwerlich hier mit Hydrolyse eine völlige Inaktivität zu erklären, da jene dann so weitgehend sein müßte, daß sie, infolge des kleinen Löslichkeitsproduktes von Wismutoxyden oder der freien Komplexsäure zu Niederschlägen führen müßte.

Annehmbarer erscheint die Vermutung, daß die bei KOH-Zusatz in Wirksamkeit tretenden Valenzen im Anion erst Ursache der Aktivität sind, sei es durch Eingehen lockerer Additionsverbindungen, sei es nur infolge der fünffachen Ladung des Anions, sei es durch Zerstören innerer Bindungen im Anion, das in neutraler Lösung vielleicht als inneres Salz auftritt. Die langsame Verminderung der Rotation mit dem Alter der Lösungen ist schwer erklärbar, da auch die Lösungen mit genügend großer Alkali-Konzentration Wenigerdrehung aufweisen. Eine mäßige [OH′] müßte einer Hydrolyse entgegenwirken. Ob nun eine schwache Racemisierung oder ein Hineinaltern der Lösungen in kolloidalen Zustand die Ursache der Wenigerdrehung ist, wird schwer zu entscheiden sein.

Es wurde oben der Einfluß gezeigt, den Zusatz von zuckersaurem Kali auf die Lösung des Komplexsalzes hat. Zwei prinzipielle Möglichkeiten sind vorhanden, um diese Drehungserhöhung zu erklären:

1. Die Bildung von Additionsverbindungen;
2. Bildung mehrerer neuer Komplexe mit niedrigerem Bi-Gehalt.

Durch Zusammentritt folgender Ionen



könnte diese lockere Additionsverbindung entstehen.

Nimmt man nach 2. an, es entstehen mehrere Komplexe mit niederem Bi-Gehalt, würden bei Zusatz von ½ Mol zuckersauren Kalis aus 2 Molen Komplexsalz mit je 3 Bi 3 Salze mit 2 Bi im Mol entstehen können. Bei Zugabe von mehr zuckersaurem Kali werden die Verhältnisse jedoch zu unübersichtlich, als daß man auch nur Vermutungen anstellen dürfte. Die weitaus größere Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme der Entstehung von Additionsverbindungen. Die Bildung von Komplexen niederen Bi-Gehaltes aus einem Salz mit 3 Bismutyl-Gruppen stellt eine zu komplizierte Umlagerung dar.

In gleicher Weise wurden das Weinsäure-Tribismutylnatrium und ein glukonsaures Bismutylkaliumsalz untersucht.

Für das weinsaure Natrium (wasserhaltig) wurde für die angewandte $c = 0{,}2300$ $\alpha_D^{20} = 0{,}12^0$ gefunden, was einer $[\alpha]_D^{20} = 26{,}1$ entspricht. OH-Ionen beeinflussen in dieser Konzentration und in der Anwendung der OH-Ionen-Konzentrationen Drehungsgröße und -Richtung nicht merklich.

Das Weinsäure-Tribismutylnatriumsalz zeigt in den entsprechenden Konzentrationen ($^1/_{1000}$ Molar $= 0{,}849\%$ig) eine fast 6fache Drehung, und zwar bemerkenswerter Weise in der o h n e Alkalizusatz hergestellten Lösung. Schon die flüchtige Betrachtung von Fig. 2 läßt den wesentlichen Unterschied im optischen Verhalten gegen das Zuckersäure-Komplexsalz erkennen. Die sehr beträchtliche Drehung wird durch

Zugabe von 1 Mol NaOH nur um ein Geringes gesteigert. Weiterer Zusatz bewirkt eine allmähliche Abnahme der Rotation, die bei ca. 100 NaOH = 0 wird.

Zusatz von 1 Mol Natriumtartrat erhöht die Drehung genau um die Eigendrehung des Natriumtartrates. Bei fortschreitendem Alkalizusatz jedoch zeigt die Kurve von α_D einen abweichenden Verlauf. Bis 8 Mol NaOH steigt sie gradlinig (die gezeichnete Unregelmäßigkeit stammt wohl aus Beobachtungsfehlern) zu einem schwachen Maximum und fällt von hier ab steiler als Kurve I zum Nullpunkt, den sie bei etwa 46 Mol überschreitet und zeigt bei 100 Mol NaOH $\frac{1}{2}^0$ Linksdrehung.

2 Mol Natriumtartrat erhöhen die Drehung in neutraler Lösung um die doppelte Eigendrehung des Tartrates. Alkalizusatz bewirkt hier ein Ansteigen zu einem schärferen Maximum, und zwar bereits bei 3 Mol, von wo ab die Kurve steiler als die ersten zwei abfällt, bereits bei 26 Mol NaOH in Linksdrehung übergeht und bei 100 Mol eine solche von $1{,}1^0$ aufweist.

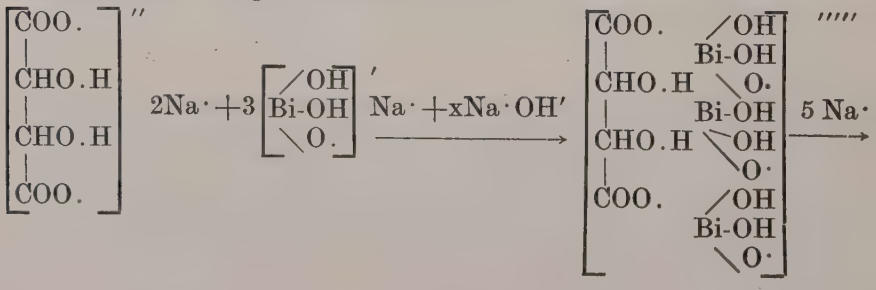
5 Mol Natriumtartrat erhöhen die Drehung nicht ganz um den fünffachen Betrag der Eigendrehung. Das Maximum liegt bei 3 NaOH, der Abfall ist noch steiler, Inaktivität wird bei 20 Mol erreicht, bei 30 besteht eine Linksdrehung von $0{,}8^0$, bei 100 Mol eine solche von $1{,}6^0$.

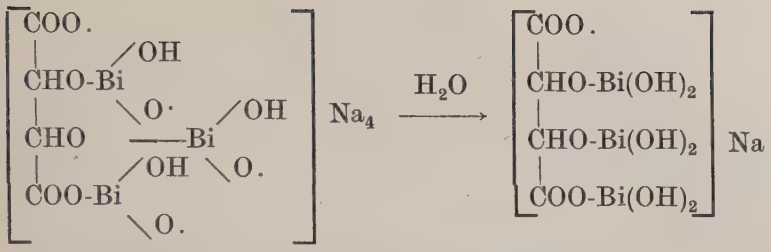
8 Mol Natriumtartrat erhöhen die Drehung nur noch um das ca. Sechsfache. Maximum bei 6 Mol Alkalität. Der Abfall ist anfänglich wiederum steiler, Inaktivität bei ca. 20 Mol, bei 30 Mol $-1{,}0^0$, während bei 100 Mol nur $-1{,}35^0$ erreicht werden.

17 Mol Natriumtartrat bewirken eine um das ca. 15fache Erhöhung. Ein Maximum wurde nicht beobachtet. Der Abfall verläuft dem der vorigen Kurve parallel bis 30 Mol NaOH, wo Inaktivität herrscht. Bei 100 Mol besteht nur $0{,}5^0$ Linksdrehung.

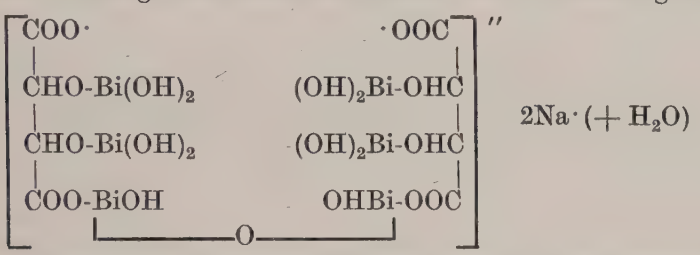
Im Gegensatz zu den Erscheinungen, die die Lösungen des Zuckersäure-Komplexsalzes zeigten, wurde bei denen der Weinsäure nur ein äußerst geringfügiger Einfluß von Zeit und Temperatur beobachtet. Wie die der Zuckersäure sind jedoch die spezifischen Drehungen auch dieser Komplexsalze nur sehr wenig von der Konzentration abhängig. Von $c = 8{,}41 - 0{,}131$ steigt $[\alpha]_D$ nur um 4^0, nämlich von 37,9 bis 41,9. (Siehe Tabelle 5.)

Für das Weinsäure-Tribismutylnatriumsalz kann, entsprechend der Bildungsweise, die zum Zuckersäure-Komplexsalz führte, eine Bildung etwa dieser Art angenommen werden:





Nun machen die Molekulargewichtsbestimmungen bei diesem Komplexsalz für die angewandte große Verdünnung die Annahme eines Doppelmols notwendig (siehe Tabelle 7)*). Es ist möglich, daß die Bismutylgruppe den stark negativen Charakter der Carboxyl-Gruppe nicht in solchem Maße abzusättigen vermag, daß diese sich nicht mehr über den Bereich des komplexen Anions betätigen kann. Man kann daher die Bildung eines Salzes etwa dieser Zusammensetzung annehmen



Das Zuckersäure-Tribismutylkalium zeigt in den entsprechenden Konzentrationen ein normal dissoziiertes Molekül, wo das weinsaure Salz ein scheinbar undissoziiertes aufweist. Da nun diese Komplexsalze als starke Elektrolyte völlig dissoziiert sein müssen, ist man gezwungen, für das Weinsäure-Komplexsalz ein Doppelmol anzunehmen, während die Molekulargewichtsbestimmungen des Zuckersäure-Komplexsalzes auf ein einfaches Mol hindeuten.

Diesem auffälligen Unterschied in der Molekülgröße entspricht das Verhalten von beiden Salzen in Lösungen, denen starke Laugen zugesetzt werden. Während das Zuckersäure-Komplexsalz aus seiner verdünnten und konzentrierten Lösung auch durch starke Laugen nicht abgeschieden wird, fällt das Weinsäure-Komplexsalz bereits bei $^{150}/_{1000}$ Mol KOH pro $^{1}/_{1000}$ Komplexsalz-Mol in 100 ccm als dicker, voluminöser Niederschlag aus. In konzentrierteren Lösungen ist es noch leichter abscheidbar.**)

Zu den Drehungserscheinungen des glukonsauren Salzes ist zu bemerken, daß hier die Unterschiede noch ausgeprägter sind als bei der Zuckersäure. Das Komplexsalz ohne Zusatz von glukonsaurem Kali

*) Vgl. Kahlenberg, Z. f. phys. Ch. **17** 577.

**) Es hat den Anschein, als ob auf diesem Wege eine kristallinische Abscheidung dieses Komplexsalzes zu erreichen sei. Da diese Beobachtung jedoch erst ganz kurz vor Abschluß dieser Arbeit gemacht wurde, kann erst später über Versuche in dieser Richtung berichtet werden.

zeigt auch bei Gegenwart von Alkali nur eine schwache Drehung, in neutraler Lösung keine. Lösungen mit ein, zwei, fünf, acht Mol glukonsaurem Kali-Zusatz zeigen in neutraler Lösung ebenfalls keine Drehung (die aufsteigenden Äste konnten nur zum Teil gemessen werden). Die positiven Maxima liegen sehr hoch und in allen Kurven sehr scharf bei 2 Mol KOH. Die negativen Maxima erreichen ebenfalls sehr hohe Werte (siehe Fig. 3).

C. Der Osmotische Druck.

Zum Versuch einer Aufklärung der optischen Erscheinungen wurde versucht festzustellen, ob der osmotische Druck eines Gemisches von KOH, Komplexsalz und Oxysäuresalz etwa geringer sei als die Summe der in getrennten Volumina gemessenen Drucke.

Nun sind allerdings in einem derartigen Gemisch die Verhältnisse dadurch etwas verschleiert, daß die Dissoziationen der drei Verbindungen, angenommen sie setzten sich in keiner Weise miteinander um, sich gegenseitig derart beeinflussen würden, daß sie in gemeinsamer Lösung eine kleinere Gefrierpunkts-Depression hervorrufen müßten als die Summe dieser betragen würde, wenn die Verbindungen jede für sich gelöst gemessen worden wären. (Alle drei Salze haben das Kation gemein.) So wurde, wie aus Tabelle 8, Nr. 1—3 ersichtlich ist, für zuckersaures Kali + 5 KOH eine etwas geringere Depression gefunden als beide Verbindungen, in getrennten Lösungen gemessen, summiert ergeben hatten. Es geht jedoch zweifelsfrei aus den Versuchen (besonders Nr. 10!) hervor, daß das Zuckersäure-Komplexsalz sowohl mit zuckersaurem Kali wie auch mit KOH Verbindungen eingeht. Und zwar muß angenommen werden, daß diese nur eine normale Dissoziation besitzen, denn die Depression, die für 1 zuckersaures Kali + 5 KOH 2,135° betrug, wurde durch Zugabe von 1 Mol Komplexsalz, das selbst eine eigene Depression von 0,284° besitzt, nicht nur nicht verstärkt, sondern von 2,135° auf 1,881° vermindert, also unter Berücksichtigung der Eigendepression des Komplexsalzes entstand ein Verlust von mehr als 0,5°.

Auch Lösungen, die nur 0,1 der in Versuch 10 angewandten Konzentration besaßen, zeigten deutlich einen erheblichen Verlust auf. Geringer ist die Depressionsverminderung, wenn nur KOH zugesetzt wurde.

Diese Ergebnisse machen die Annahme notwendig, daß das Zuckersäure-Komplexsalz in starkem Maße befähigt ist, sowohl mit KOH allein, mit zuckersaurem Kali wie mit beiden Verbindungen gleichzeitig Verbindungen einzugehen. Betrachtet man nun die Verhältnisse der Komponenten dieser Versuche und die der Lösungen, die in Fig. 1 die Kurven I und II ergeben hatten, so findet man, daß die in ihrer Zusammensetzung sich entsprechenden Lösungen in den kryoskopischen Messungen eine Verminderung der Ionen-Anzahl ergeben hatten, in den polarimetrischen Messungen eine gewaltige Erhöhung der Rotation aufwiesen.

Es ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, daß diese beiden Beobachtungen in irgend einem inneren Zusammenhange stehen können. Man käme dann zu der Annahme, daß die Ursache der Rotation des Zuckersäure-Komplexsalzes nicht in seiner (einmoligen) Konstitution zu suchen ist, sondern daß erst durch Additionsverbindungen irgendwelcher Art — sei es durch Alkali verursachte Assoziation zweier Komplexmole oder eines komplexen und eines Salz-Mols — die optische Aktivität zustande käme.

Das Verhalten des Weinsäure-Komplexsalzes scheint diese Annahme zu stützen, denn einerseits ist mit Sicherheit in den entsprechenden Verdünnungen dieses Komplexsalz als Doppelmol vorhanden anzunehmen. Andererseits zeigt es auch ohne Zusatz von Salz oder Alkali starke optische Aktivität, während Zusatz dieser Stoffe hier keine oder nur ganz minimale Beeinflussung in der gleichen Drehrichtung hervorruft, der Einfluß derselben — in größerer Konzentration — jedoch dem auf das Zuckersäure-Komplexsalz ausgeübten entspricht.

Schließlich sei über eine Reihe Messungen berichtet, die zur Aufklärung eben dieser selben Verhältnisse dienen sollte. In den gleichen Lösungen, die zu den polarimetrischen Messungen verwandt wurden, wurde der Brechungsindex n_D bestimmt. Es erschien die Annahme berechtigt, daß in Lösungen von Komplexsalzen die Brechungs-Indices nicht proportional der Zugabe von Alkali oder Oxysäuresalz wachsen würden, wenn die zugesetzten Stoffe Verbindungen mit dem Komplexsalz eingehen würden. Schon ein flüchtiger Blick auf Fig. 5 zeigt, daß sowohl Alkalizusatz wie auch Oxysäuresalz-Zugabe zu den Lösungen der Komplexsalze den Brechungsindex derselben um gleiche Beträge vergrößert. In der Zeichnung sind als Abszisse Mol Alkali abgetragen, als Ordinate wurde $\omega = n_D - 1{,}33320$ (Brechungsindex der betreffenden Lösung abzüglich Brechungsindex des reinen Wassers) gewählt. Die Anfangspunkte der Kurven liegen genau um die Werte der Oxysäuren voneinander entfernt, z. B. 1 Mol Natriumtartrat 30, Weinsäure-Komplexsalz 90, Weinsaures Komplexsalz + 1 Mol Natriumtartrat 120: Differenz 30. Differenz zwischen Zuckersäure-Komplexsalz und diesem + 1 Mol zuckersauren Kalis 40, zwischen Komplexsalz und diesem + 2 Mol zuckersauren Kalis 80.

Eine Deutung dieser Ergebnisse in dem Sinne, daß sie die Annahme einer Bildung von höheren Komplexen verbieten oder auch nur unwahrscheinlich machen, ist verfehlt. Einmal sind die Gesetze der Refraktion von vielen Faktoren abhängig und noch wenig geklärt und sichergestellt, und außerdem ist es leicht möglich, daß etwa doch bestehende Abweichungen der Refraktionen von den durch Addition errechneten Werten zu gering sind, um mit dem Zeiss'schen Eintauchrefraktometer nachgewiesen werden zu können. Hätten sich Abweichungen ergeben, so wären sie ein weiterer Beweis für das Entstehen von Additionskomplexen. Die Nichtbeobachtung jedoch schließt das Bestehen derselben auf keinen Fall aus.

D. Hydrolyse und Leitfähigkeit.

Um ein Bild von der Konzentration der BiO-Ionen in Lösungen des Zuckersäure- und Weinsäure-Komplexsalzes zu erlangen, wurde festgestellt, welche Konzentration von Cl-Ionen erforderlich ist, um noch eben das Löslichkeitsprodukt mit den gleichfalls in der Lösung vorhandenen BiO-Ionen zu überschreiten. Da die Löslichkeit des BiOCl nicht bekannt ist und dieselbe von mir nicht bestimmt wurde, können keine Zahlen für die Größe der [BiO·] aus den Versuchen abgeleitet werden. Aus den Tabellen 17 und 18 ist ersichtlich, daß noch eben ein Niederschlag entsteht, wenn das Weinsäure-Komplexsalz in $^{2}/_{80}$ molarer Lösung mit $^{7}/_{80}$ [Cl′] zusammentrifft, während das Komplexsalz in $^{1}/_{80}$ molarer Lösung eine Konzentration von $^{10}/_{80}$ Cl′ braucht, um die Löslichkeit von BiOCl zu überschreiten.

Für das Zuckersäure-Komplexsalz sind etwas größere Konzentrationen von Cl′ erforderlich: $^{2}/_{80}$ [Komplexsalz] braucht $^{10}/_{80}$ [Cl′], $^{1}/_{80}$ [Komplexsalz] $^{14}/_{80}$ [Cl′].

Schon sehr geringe [OH′] verhindert bei beiden Komplexsalzen die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von BiOCl.

Um die Stärke der Komplexsäuren festzustellen, mußte versucht werden, aus der Wasserstoff-Ionen-Konzentration ihrer Salze die Dissoziationskonstanten abzuleiten. Bei der einbasischen Komplexweinsäure gelingt dies auch, während für die Komplexzuckersäure eine Bestimmung der Dissoziationskonstante aus ihren Salzen nur möglich ist, wenn zumindest außer dem Neutralsalz noch das saure Salz zugänglich wäre. Die direkte Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf normalem Wege stellte sich als unmöglich heraus, da die Komplexe scheinbar als kräftige Wasserstoffakzeptoren wirken und das Potential zwischen der Wasserstoffelektrode und der Kalomelelektrode abfällt, oder völlig inkonstante Größen aufweist. Tabelle 15 zeigt diesen Abfall, der auch bei schnellstem Arbeiten und wiederholtem Wasserstoffeinleiten keine Messungen zu machen gestattete. Die aus einem konstant gewordenen Potential berechnete [H·] ergab eine Größe von $1{,}6 \cdot 10^{-5}$, während die später korrekt bestimmte [H·] $1{,}14 \cdot 10^{-9}$ ergab. Es hat den Anschein, daß die Lösungen der Komplexsalze das Platinmohr „vergiften“; denn wurde nach Berührung mit diesen Lösungen die Elektrode nach normaler Reinigung und Vorspülung mit einer Standardazetatlösung gefüllt, zeigte diese die merkwürdigsten Potentiale gegen die Kalomelelektrode auf. Erst nach Reinigung mit starker Salzsäure oder Salpetersäure, in manchen Fällen auch erst nach frischem Platinieren schwanden die Anomalien. Es mußte daher zu einer indirekten Methode gegriffen werden.

Das Zuckersäure- und Weinsäure-Komplexsalz wurden in 0,05 norm. Lösung mit geeigneten Indikatoren gegen Puffergemische abgeglichen, die dem betreffenden Verhältnis der Pufferlösungen entsprechende Wasserstoffzahl wurde der Sörensen'schen Tabelle[21]) entnommen und

außerdem die [H·] der abgeglichenen Puffergemische elektrometrisch zur Kontrolle gemessen.

Die Salze bestehen aus starker Base und schwacher Säure. Die hydrolytischen Spaltprodukte sind ungleich stark dissoziiert, und die Lösung weist eine Alkalität auf, die von dem Hydrolysengrad und damit von der Stärke der Säure abhängig ist (die Stärke der Base ist bekannt).

Der Hydrolysengrad ergibt sich somit aus

$$\frac{[OH\cdot]}{[C]} \text{ worin } [OH\cdot] = 14{,}14 - [H\cdot] \text{ und}$$

[C] die Gesamt-Konzentration des Salzes ist. Für den Spezialfall einer mittleren Hydrolyse kann die Konzentration der undissoziierten (durch die Hydrolyse entstandenen) Säure [AcH] = [OH′] gesetzt werden. Die Gesamtkonzentration des Salzes ist mit genügender Annäherung gleich der Konzentration des Säureanions [Ac′]; dann ist

$$K_{ac} = \frac{[C]\cdot k_w}{[OH']^2}$$ [22])

Weinsäure-Tribismutylnatrium 0,05 norm. (= molar)

$p_H = 8{,}94$ $p_{OH} = 5{,}20$
$[H\cdot] = 1{,}14\cdot10^{-9}$ $[OH'] = 6{,}31\cdot10^{-6}$
Hydrolysengrad $\gamma = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$
Dissoziationskonstante $R = 0{,}91 \cdot 10^{-5} = 9{,}1 \cdot 10^{-6}$
Dissoziationskonstante Weinsäure: $9{,}7 \cdot 10^{-4}$

Zuckersäure-Tribismutylkalium 0,05 norm. (= 0.025 molar)

$p_H = 9{,}78$ $p_{OH} = 4{,}36$
$[H\cdot] = 1{,}66 \cdot 10^{-10}$ $[OH'] = 4{,}44 \cdot 10^{-5}$
Hydrolysengrad $\gamma_1 = 0{,}89 \cdot 10^{-3}$ (normal)
$\gamma_2 = 1{,}78 \cdot 10^{-3}$ (molar)

Die Komplexsalze der Weinsäure und der Zuckersäure wurden in wässeriger Lösung auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Sind auch die Salze als relativ rein anzusprechen, so ist ihr Reinheitsgrad Leitfähigkeitsmessungen gegenüber ungenügend, da Spuren von fremden Elektrolyten (CO_2 vor allem) die Widerstandsdimension außerordentlich beeinflussen.

Sämtliche ausgeführten Messungen haben daher nur einen eingeschränkten Wert insofern, als sie als Vergleichsmessungen zuverlässig sind, die absolute Größe der Werte jedoch, abgesehen von anderen in der Natur der Komplexsalze liegenden Faktoren, durch die mangelnde Reinheit der Salze verschleiert wird. Aus diesem und aus anderen Gründen erschien es somit zwecklos, Präzisionsmessungen zu machen. Es sollte nur die Vergrößerung e i n e s Fehlers ausgeschaltet werden, und zwar des durch CO_2-Anwesenheit verursachten. Die Eigenleitfähigkeit des Wassers, die nach Entgasung ca. $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ betrug, wurde vernachlässigt, ebenso die sehr geringe Ungleichheit des Meßdrahtes in dem angewandten Bereich (s. Fig. 6).

Als erste Anomalie wurde beobachtet, daß die Differenzen für zwei aufeinanderfolgende Verdünnungen v_{2x} und v_x nicht wie bei normalen Salzen mit einem bestimmten Gang von $v_{32} - v_{1024}$ abnehmen, sondern innerhalb einer Verdünnungsreihe, auch bei Beobachtung der Abhörzeit und der Richtung des Temperaturausgleichs nach Möglichkeit, bald zu-, bald abnehmende Größen aufweisen. Das Weinsäure-Komplexsalz zeigte bisweilen eine regelmäßige Abnahme von d, das der Zuckersäure fast niemals. Diese Anomalien sind häufig bei Komplexsalzen beobachtet worden. So finden z. B. Grossmann und Krämer (s. P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, Ostwald-Drucker, II S. 119) bei Komplexsalzen einer Reihe von Oxysäuren mit Metalloxyden ähnliche Schwankungen für d. Auch Molybdän- und Wolfram-perjodate weisen die gleiche Erscheinung.[34]) Es wurden Messungen bei 18°, 0° und 50° gemacht. Auch bei 0° als Versuchstemperatur ist die Veränderung von d unregelmäßig. Daß diese Erscheinung keinesfalls auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, zeigen die Messungen an weinsauren und zuckersauren Alkalisalzen (Wismutfrei), die einen völlig normalen d-Abfall zeigen.

Nach der Ostwald-Walden-Bredig-Regel ist die Wertigkeit des Anions n_2

$$n_2 = \frac{\Lambda\ 1024 - \Lambda\ 32}{10 \cdot n_1}$$

P. Walden gibt jedoch dazu an, daß „wenn die gefundene Differenz größer als die berechnete ist, auf Hydrolyse des Salzes geschlossen werden kann". Wie die erwähnten Wolfram und Molybdän-Komplexsalze, für die Grossmann und Krämer[35]) statt Δ 20—25 ein Δ von 30—33 und mehr fanden, zeigten auch die hier untersuchten Komplexsalze ein um etwa 10 Einheiten höher liegendes Δ, als sich berechnet hatte.

Weinsäure-Tribismutylnatrium	t = 18°	Δ = 21,0
	t = 0°	Δ = 11,0
	t = 50°	Δ = 65,5
½ weinsaures Natrium	t = 18°	Δ = 17,2
	t = 0°	Δ = 11,2
½ Zuckersäure-Tribismutylkalium	t = 18°	Δ = 30,0
	t = 0°	Δ = 20,0
	t = 0°	Δ = 20,0
	t = 50°	Δ = 100,5
½ zuckersaures Kalium	t = 18°	Δ = 17,0
	t = 0°	Δ = 10,5

Die [OH']-Messungen hatten gezeigt, daß die Komplexsalze einer deutlichen Hydrolyse unterliegen. Diese ist jedoch zu gering, um sich in den kryoskopischen Messungen bemerkbar zu machen, zumal die Salze starke Assoziation aufweisen.

Mißt man nun nicht nur die Anzahl der Teilchen, sondern außer dieser auch ihre Beweglichkeit, wie dies bei Leitfähigkeitsmessungen geschieht, so tritt die Hydrolyse trotz der Assoziation deutlich in

Erscheinung, da ja das durch jene entstehende OH-Ion eine sehr große Beweglichkeit besitzt.

Es kann daher aus der absoluten Größe der Werte kein sicherer Schluß auf die Basizität der Komplexsäuren gezogen werden. Es kann nur gesagt werden, daß, wenn die Komplexweinsäure einbasisch ist, die Zuckersäure nach der O-W-B-Regel zweibasisch sein muß. Wählt man 0^0 als Versuchstemperatur und die Differenz $v_{256} - v_{32}$ zur Wertigkeitsermittlung, so bleibt Δ auch noch größer, als es in diesem Abstand sein darf. Bei 50^0 ist die Hydrolyse sehr bedeutend, wie die steilen Kurven in Fig. 4 zeigen. Sie sind in der Zeichnung um 50 Einheiten nach unten verschoben.

Grossmann und Krämer berechneten Λ_∞ aus Λ_{32} bis Λ_{1024} für Komplexverbindungen, die wie vorliegende Salze ein starkes Anwachsen von Λ_∞ zeigen. Sie geben einen Grenzwert an, den sie aus einer Verdünnung ableiteten, bei der die Hydrolyse noch als mäßig angenommen werden durfte.

Die Entfernungen d_v vom Grenzwert wurden von mir zum Teil der Tabelle von P. Th. Muller und Ed. Bauer[36]) entnommen. d_v für 0^0 nach P. Walden.

Weinsäure-Tribismutylnatrium $n_1 \cdot n_2 = 1$.

v	Λ_v^0	d^0	Λ_∞^0	Λ_v^{18}	d^{18}	Λ_∞^{18}
32	29,5	(6,5)	(36,0)	50,6	(12)	62,6
64	33,1	5,3	38,4	56,1	(8,8)	64,9
128	36,4	4,2	40,6	61,1	6,2	67,3
256	37,8	3,1	40,9	65,0	4,5	69,5
512	39,9	2,1	42,0	68,5	3,2	71,7
1024	40,6	1,5	42,1	71,6	2,3	73,9

$^1/_2$ Zuckersäure-Tribismutylkalium $n_1 \cdot n_2 = 2$.

v	Λ_v^0	d^0	Λ_∞^0	Λ_v^{18}	d^{18}	Λ_∞^{18}
32	32,1	(13)	(45,1)	58,0	(24)	82,0
64	35,3	10,6	45,9	65,5	(17,6)	(83,1)
128	39,4	8,4	47,8	71,4	12,4	83,8
256	44,8	6,2	51,0	76,6	9,0	85,6
512	48,4	4,2	52,6	82,5	6,4	88,9
1024	52,5	3,0	55,5	88,2	4,6	92,8

Nimmt man an, daß die Hydrolyse sich bei v_{64} bis v_{128} in mäßigen Grenzen hält, kann man als Näherungswerte setzen:

weins. Komplexsalz		Λ_∞^0 39,5
„	„	Λ_∞^{18} 66,0
½ zuckers.	„	Λ_∞^0 46,9
„	„	Λ_∞^{18} 83,5

Setzt man nach Walden und Ulich[37])

Λ_{∞}^{0} K· = 40,3 Λ_{∞}^{0} Na· = 26,2

$\Lambda_{\infty}^{1/8}$ K· = 64,4 $\Lambda_{\infty}^{1/8}$ Na· = 43,2

und bringt diese Beweglichkeiten bei den oben aufgeführten Werten in Abzug, so bleiben folgende Anionbeweglichkeiten:

Weinsäure-Komplexsalz	Λ_{∞}^{0} R'_{64} = 13,3	Λ_{∞}^{0} R'_{512} = 15,8
	$\Lambda_{\infty}^{1/8}$ R'_{64} = 22,8	$\Lambda_{\infty}^{1/8}$ R'_{512} = 29,5
½ Zuckers.-Komplexsalz	Λ_{∞}^{0} R'_{64} = 6,6	Λ_{∞}^{0} R'_{512} = 13,7
	$\Lambda_{\infty}^{1/8}$ R'_{64} = 19,1	$\Lambda_{\infty}^{1/8}$ R'_{512} = 26,5

Die Beweglichkeiten des wismutfreien Zuckersäure- und Weinsäureanions berechnen sich aus parallel angestellten Messungen entsprechend:

½ weins. Anion Λ_{∞}^{0} = 32,3 $\Lambda_{\infty}^{1/8}$ = 53,9

½ zuckers. Anion Λ_{∞}^{0} = 28,4 $\Lambda_{\infty}^{1/8}$ = 46,6

Aus dem Vergleich von (Fig. 4) Kurve I und III, II und IV, V und VII, VI und VIII erkennt man gleichfalls die starke Beeinträchtigung, die die Beweglichkeit der Säureanionen durch den Eintritt von Bismutylgruppen erleidet.*)

Eine weitere Auswertung der Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen ist nicht statthaft, da die Assoziation und Hydrolyse nicht einmal sichere Grenzwerte aufzustellen erlauben.

Zusammenfassung.

Faßt man nun die gesamten Ergebnisse zusammen, so kann man kurz Folgendes sagen:

Vor Beginn der Untersuchungen war als sicher definierte Komplexverbindung dieses Typus ein Tribismutylkaliumsalz der Weinsäure von Rosenheim und Vogelsang beschrieben worden. Dasselbe war von diesen Forschern kristallisiert erhalten worden. In jüngster Zeit gelang Maschmann gleichfalls die kristalline Darstellung derselben Verbindung.

Es wurden von mir nun eine Reihe (20) Oxysäuren verschiedener Konstitution auf ihre Komplexneigung mit Wismuthydroxyd in alkalischer Lösung untersucht und gefunden, daß

1. OH-Ion-Gegenwart die Bildung der Komplexsalze beschleunigt, bezw. bedingt;
2. die sterische Lage der OH-Gruppen ohne Einfluß auf die Komplexbildungsneigung ist;
3. die Bildung von löslichen Wismutkomplexsalzen unter angewandten Verhältnissen bedingt zu sein scheint von mindestens drei benachbarten, ersetzbaren H-Atomen hydroxylischer oder carboxylischer Natur und einer zur Salzbildung verfügbaren COOH-Gruppe;
4. wenn Komplexsalze entstehen, nur solche mit mindestens 3 Bismutylgruppen in fester Form erhalten wurden.

*) Ein Versuch einer graphischen Extrapolierung der $\Lambda\infty$ zeigte (zu) hohe Werte. Bei dieser Extrapolierung ist der Hydrolyse-Einfluß nicht ohne Willkür auszuschalten.

Es wurde festgestellt:

1. wieviel Bismutylgruppen ein Säuresalzmol aufnimmt;
2. welche Zusammensetzung die freien, abgeschiedenen Komplexsäuren aufweisen;
3. welche Zusammensetzung die Komplexsalze besitzen.

Von den 20 zur Untersuchung herangezogenen Oxysäuren verschiedener Konstitution bildeten 11 in alkalischer Lösung Komplexsalze mit Wismuthydroxyd. Es gelang bei 10 von diesen die Abscheidung in fester Form, während eine, die Glyzerinsäure, nur in Lösung beständig zu sein scheint. Die freien Komplexsäuren wurden in genügender Reinheit erhalten und ihre Einheitlichkeit sichergestellt. Sie sind praktisch wasserunlöslich.

Die Reindarstellung der Komplexsalze stieß auf große Schwierigkeiten, da sie sämtlich bisher nicht kristallin erhalten wurden.

Die Komplexsalze sind in jeder Verdünnung klarwasser- und alkalilöslich, geben mit Na_2S auch in höchster Verdünnung, mit NaCl nur von einer bestimmten Konzentration an, Niederschläge von Bi_2S_3 bezw. BiOCl. Obgleich es als wahrscheinlich gelten kann, daß in Lösung und primär auch noch bei der Abscheidung die Komplexsalze mehr als ein bezw. zwei Na oder K enthalten, konnten mit Sicherheit nur die alkaliärmsten Verbindungen erhalten werden, da die Alkoholfällungen beim Umfällen und Waschen fortlaufend Alkali abgeben und erst eine sich nicht weiter verändernde Zusammensetzung aufweisen, wenn sie ein bezw. zwei Alkali enthalten.

Die Verbindungen halten das Wasser hartnäckig fest. Erst bei 140° geben sie unter Verfärbung und Einbuße ihrer Löslichkeit ihr letztes Wasser ab.

Die Lösungen der Salze passieren glatt und schnell Collodiummembrane. Sehr konzentrierte Lösungen jedoch scheinen allmählich in gröber dispersen Zustand überzugehen.

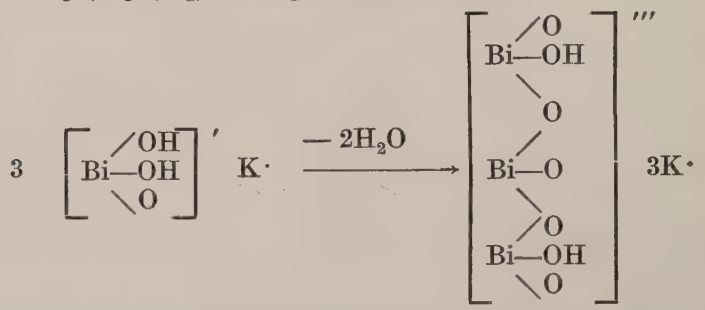
Der Eintritt der Bismutylgruppen beeinflußt in starkem Maße die Drehung optisch aktiver Säuren. Es hat den Anschein, daß Ursache der starken optischen Aktivität Additionsverbindungen der Komplexsalze unter sich, mit zugesetztem Oxysäureneutralsalz sowie mit Alkali sind. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfordern die Annahme von Doppel- bezw. Poly-Molekülen. Kryoskopische Messungen an Gemischen von Komplexsalz + Alkali und Komplexsalz + Alkali + Oxysäureneutralsalz ergaben starke Depressionsverluste, was auf Bildung von Additionsverbindungen hindeutet. Die Messung der [OH'] ergab Hydrolyse.

Aus Leitfähigkeitsmessungen ist eine starke Verminderung der Anion-Beweglichkeit durch den Eintritt der Bismutylgruppen erkennbar. Die Zunahme von Λ^{18}_{v} von v_{32} bis v_{1024} ist um 10 größer, als die O-W-B-Regel erlaubt, und entspricht Beobachtungen an anderen Metallkomplexen. Die Ursache ist Hydrolyse. Die Grenzwerte zeigen ein mäßiges Anwachsen mit v.

Die Tatsache, daß unabhängig von Überangebot anWismuthydroxyd oder Alkoholgruppen immer nur Komplexverbindungen erhalten

wurden, die 3 Bismutylgruppen besitzen (die Säuren, die in ihren Komplex-Salzen und ihrer Komplex-Säure abweichenden Wismutgehalt aufwiesen, bedürfen noch eingehender Untersuchung), legt die Vermutung nahe, daß das unter der Einwirkung von KOH in Lösung gehende $Bi(OH)_3$ als

$K_3(Bi_3O_7H_2)$ vorliegt, entstanden aus



Es wäre sonst nicht recht verständlich, warum entweder gar kein Wismuthydroxyd aufgenommen wird oder aber 3 Bismutylgruppen und nicht weniger ins Anion eintreten.

II. Diagramme und Tabellen.

Tabellenverzeichnis.

Kurven für Zuckersäure-Komplexsalz 42
Kurven für Weinsäure-Komplexsalz 43
Kurven für Glukonsäure-Komplexsalz 44
Kurven der Brechungsindices 45
Kurven der Leitfähigkeiten 46
Korrektionskurve für den Meßdraht 47
Tab. 1. Zuckers.-Komplexsalz, Vorversuch 47
Tab. 2. Zuckers.-Komplexsalz 47
Tab. 3. Zuckers.-Komplexsalz, Verdünnungsreihe 49
Tab. 4. Weins.-Komplexsalz 50
Tab. 5. Weins.-Komplexsalz, Verdünnungsreihe 50
Tab. 6. Glukons.-Komplexsalz 51
Tab. 7. Molekulargewichtsbestimmungen (Kryosk.) 51
Tab. 8. Kryosk. Messungen an Gemischen von Zuckers.-Komplexsalz, zuckers. Kalium, KOH 52
Tab. 9—14. Protokolle der Leitfähigkeitsmessungen 53
Tab. 15—16. Gasketten 57
Tab. 17—18. Cl-Ion-Empfindlichkeit des Zuckersäure- und Weinsäure-Komplexsalzes 59

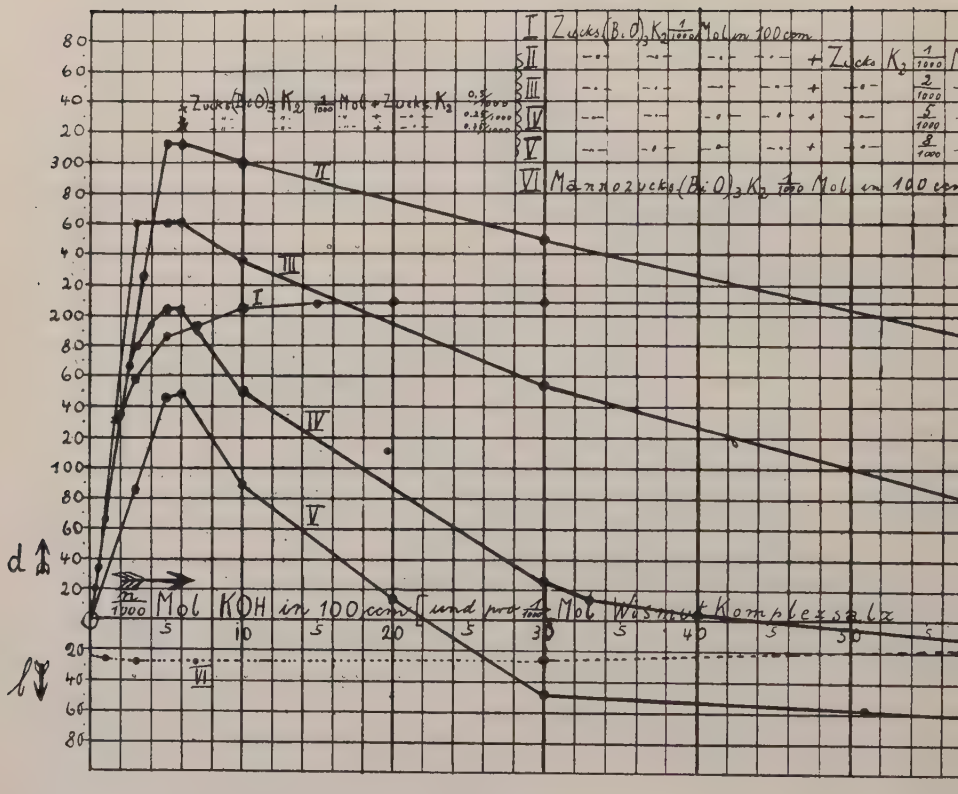


Fig. 1.
Drehungskurven für Zuckersäure-Tribismutylkalium-Verbindungen. Abszisse: Alkalität. Ordinate $\alpha \frac{20}{D}$.

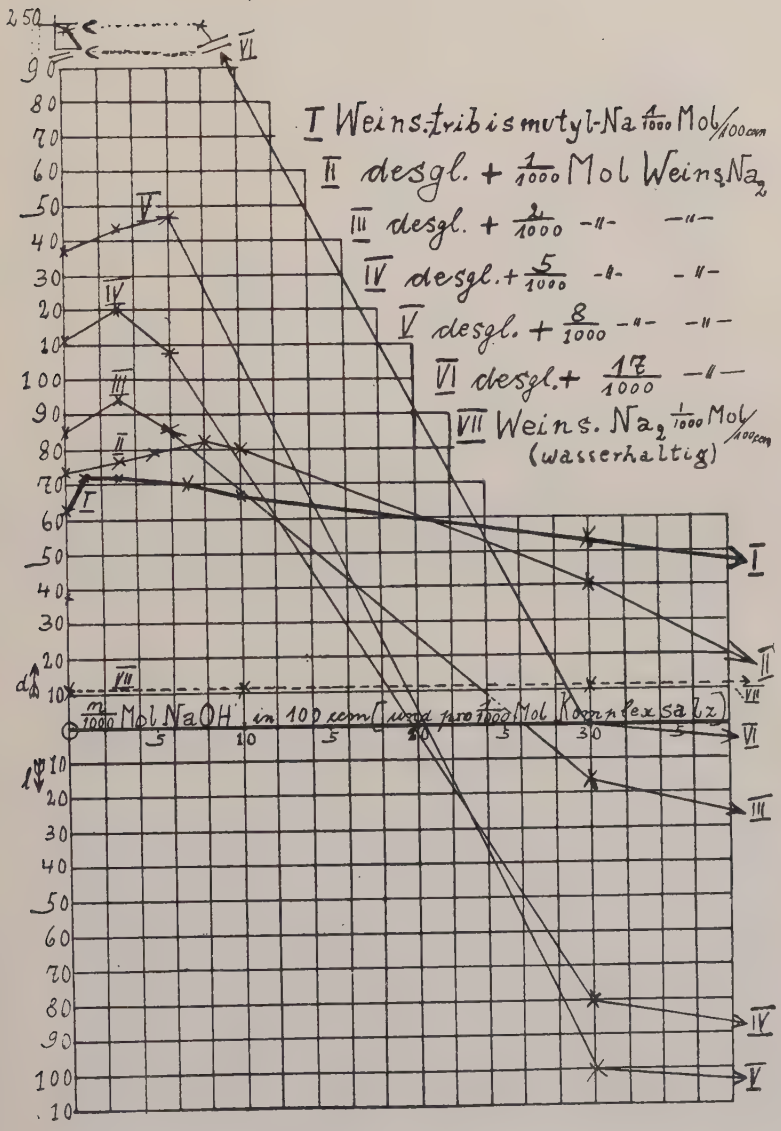


Fig. 2.
Drehungskurven für Weinsäure-Tribismutylnatrium-Verbindungen. Abszisse: Alkalität. Ordinate: $\alpha\ ^{20}_{D}$.

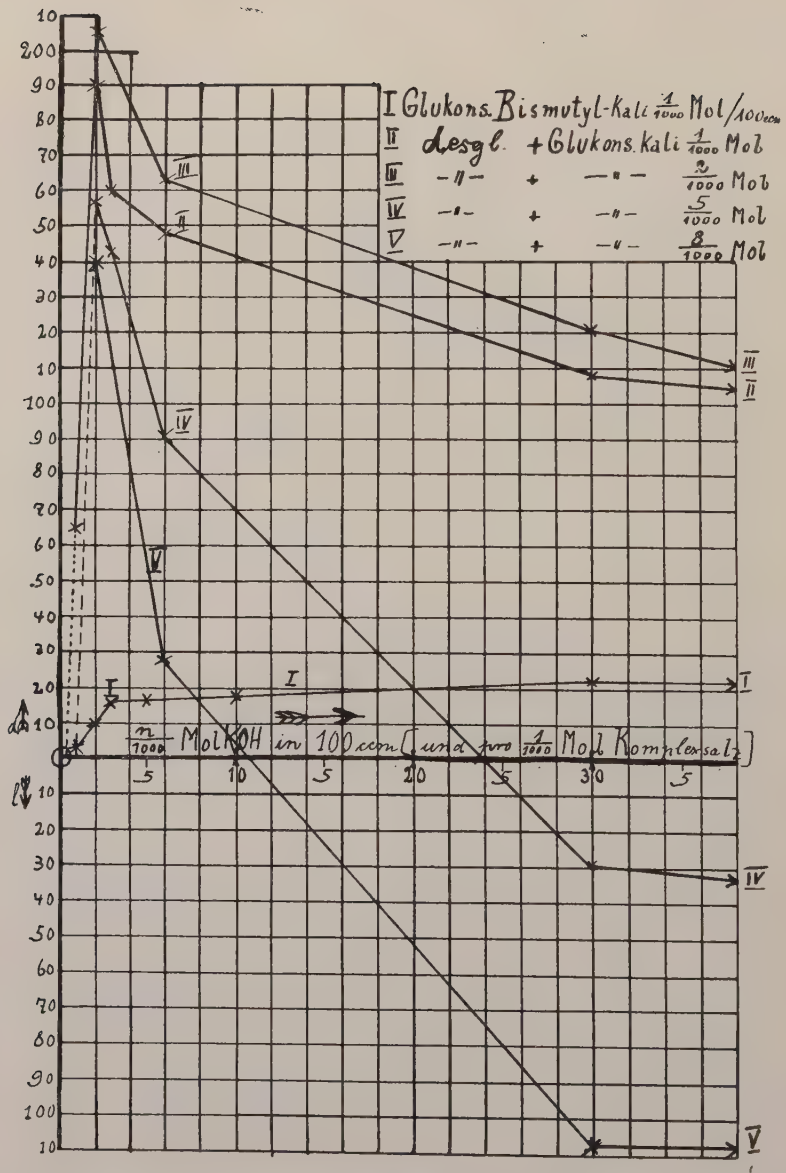


Fig. 3.
Drehungskurven für Glukonsäure-(Tri)-Bismutylkalium.

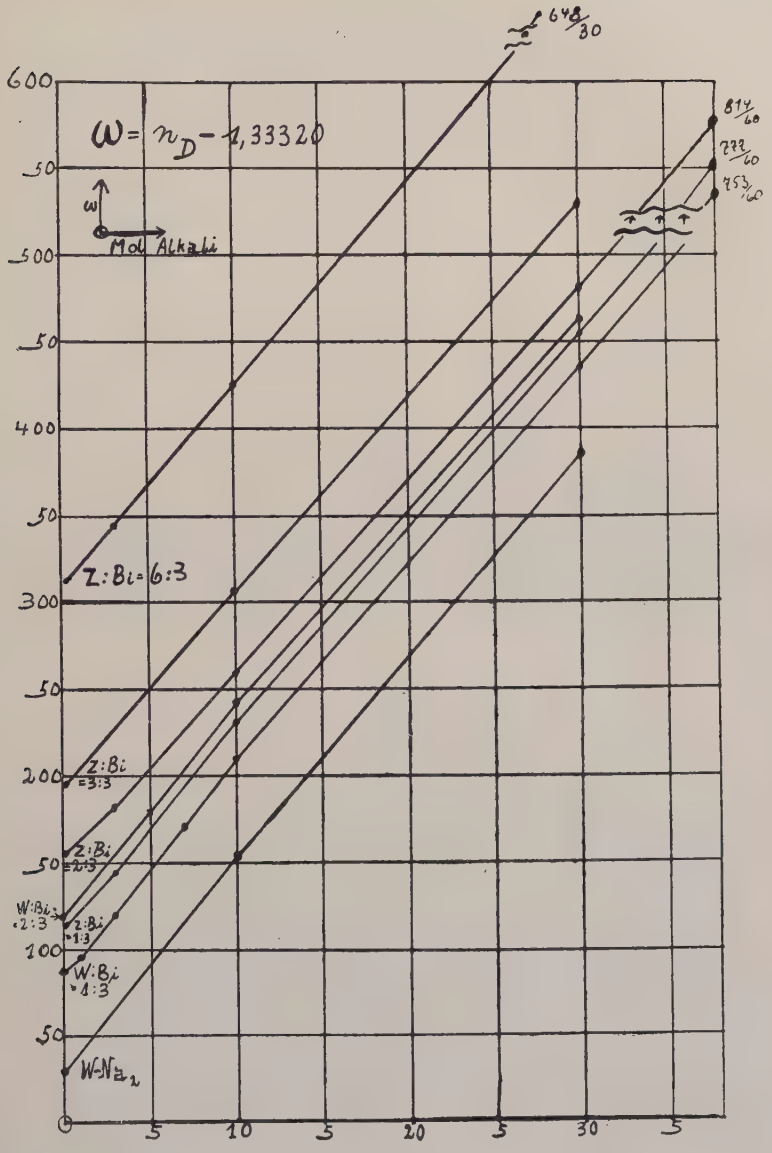


Fig. 4.
Kurven der Brechungsindices n_D [$\omega = n_D - 1.33320$].

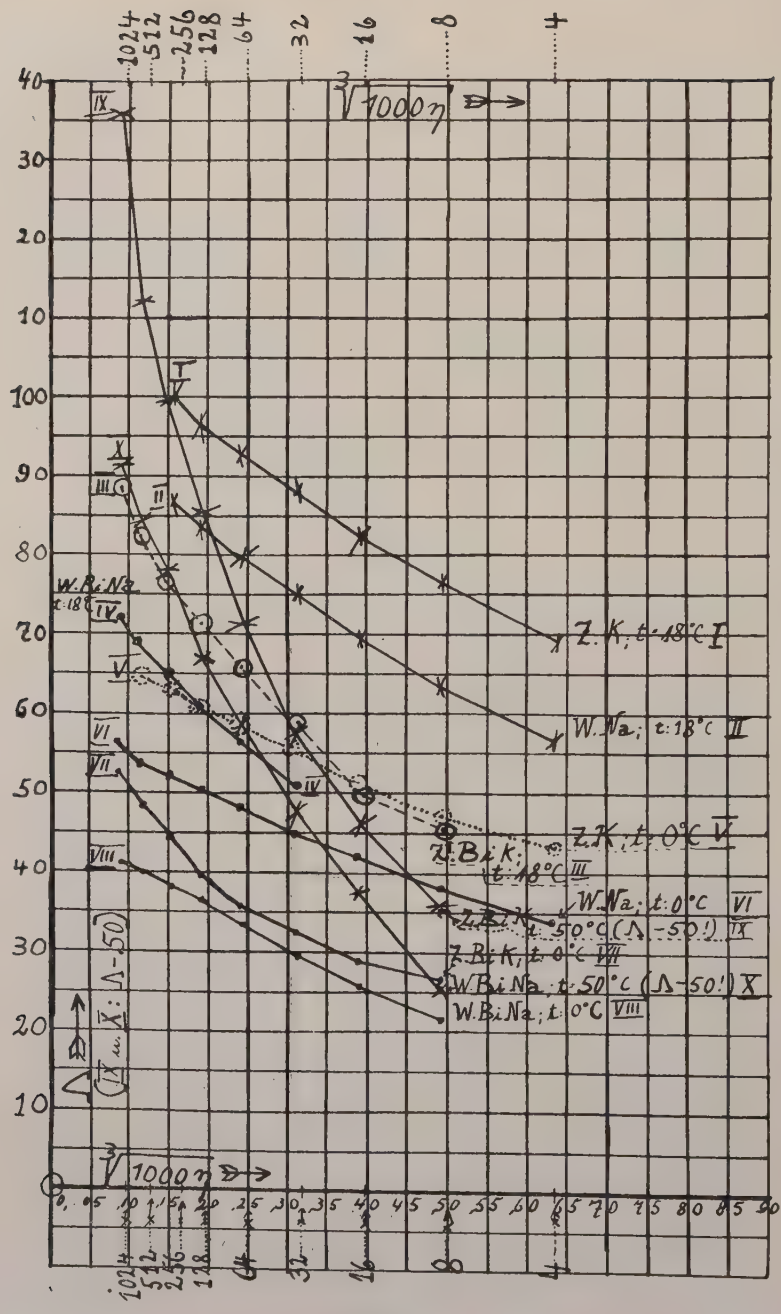


Fig. 5.

Leitfähigkeitsmessungen bei 0°, 18°, 50°. Ordinate Λ Abszisse $\sqrt[3]{1000\eta}$

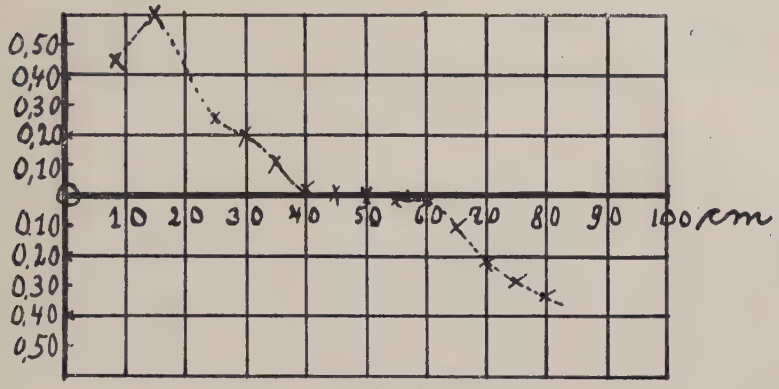


Fig. 6.
Korrektionskurve für den Meßdraht.

Tabelle 1

0,05 Mol Zuckersaures Kali (neutral) + 0,5 Mol KOH in 400 ccm Wasser. Je 20 ccm mit abwechselnd KOH, HCl, H_2SO_4 + H_2O auf 25 gefüllt.

No.	Resultierende Mol KOH pro Mol Zucks. K_2	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$ (für Zucks. K_2 c = 2,8628)
1	10	33,05	576
2	20	30,5	533
3	30	25,01	437
4	34,2	20,15	351
5	8	32,55	568
6	6	32,5	568
7	4	32,5	568
8	3	30,5	533
9	2	27,36	478
10	1,5	13,8	241
11	1	3 *)	26

*) unsicher.

Tabelle 2.

a: Zuckersaures Tribismutylkalium (c = 0,955)
b: Zuckersaures Kalium (c = x 0,286, x = 1; 2; 3; 6; 9)
c: KOH

No.	Millimol in 100 ccm			α_D^{20} ($\alpha_D^{4^0}$)	$[\alpha]_D^{20}$		Anmerkung	Skalen-Teile i. Refrakt.	$\omega = n_D$ - 1,33320*) 0,00 ...
	a	b	c		a	b			
1	1	—	0,1	0,09 (0,06)	4,7	15,7		18,0	115
2	1	—	0,2	0,18 (0,10)	9,4	31,4		18,0	115
3	1	—	1	0,66	34,5	115,3			

*) t = 17,5°.

No.	Millimol in 100 ccm a	b	c	α^{20}_D ($\alpha^{4°}_D$)	$[\alpha]^{20}_D$ a	b	Anmerkung	Skalen-Teile i. Refrakt.	$\omega = n_D$ - 1,33320 0,00 ...
4	1	—	2	1,35	70,7	235,8	½ Std. 1,40 2 „ 1,35 24 „ 1,20 72 „ 1,00		
5	1	—	3	1,59 (1,10)	83,2	277,7		18,80	145
6	1	—	5	1,86	97,4	324,8			
7	1	—	7	1,94	101,5	338,8			
8	1	—	10	2,05 (1,75)	107,3	358,0	½ Std. 2,05 2 „ 1,99 24 „ 1,83 72 „ 1,70	20,98	230
9	1	—	15	2,09 (1,85)	109,4	365,0 „			
10	1	—	20	2,09	109,4	365,0			
11	1	—	30	2,09 (1,90)	109,4	365,0		26,80	453
12	1	—	60	2,09	109,4	365,0		35,30	777
13	1	—	100	2,09	109,4	365,0	48 Std. 1,50 72 „ 1,48		
14	—	1	10	0,0		0,0		21,25	241
	—	1	—	0,0		0,0			
15	1	1	0,1	0,13	6,8	11,4	Endwerte	19,00	154
16	1	1	0,2	0,35	18,3	30,6		18,99	154
17	1	1	1	0,61	31,9	53,3	2 Std. 0,56 24 „ 0,61		
18	1	1	2	1,66	87,0	145,0	2 „ 1,62 24 „ 1,66	19,60	162
19	1	1	3	2,24	117,3	195,6	2 „ 1,70 48 „ 2,24	19,75	182
20	1	1	5	3,12	163,3	272,5	½ „ 2,45 72 „ 3,12	20,00	193
21	1	1	6	3,12	163,3	272,5	40° ca. 3,40		
22	1	1	10	3,00	157,0	262,0		21,73	258
24	1	1	30	2,50	130,9	218,4		27,50	480
25	1	1	60	1,81	94,7	158,1		36,25	813
26	1	1	99	1,40	73,3	122,3			
27	1	2	0,1	0,25	13,1	14,6		20,00	193
28	1	2	2	1,32	69,0	76,9	2 Std. 1,22 24 „ 1,32		
29	1	2	2	2,60	141,3	151,4		20,82	223
30	1	2	5	2,60	141,3	151,4			
31	1	2	6	2,60 (2,94)	141,4	151,4	2 Std. 1,92 48 „ 2,62		
32	1	2	10	2,36	123,5	137,4		22,87	304
33	1	2	30	1,55	81,2	90,3		28,80	530
34	1	2	60	0,75	39,3	43,7			
35	1	2	98	0,38	19,8	22,1			
36	1	5	0,2	0,03	1,5	0,87		23,11	312
37	1	5	3	1,80	94,7	52,4		24,00	347
38	1	5	4	1,94	101,5	56,5	2 Std. 1,86 24 „ 1,94		
39	1	5	5	2,03	106,2	59,1	½ „ 1,70 72 „ 2,03		

No.	Millimol in 100 ccm a	b	c	α_D^{20} (α_D^{40})	$[\alpha]_D^{20}$ a	b	Anmerkung	Skalen-Teile i. Refrakt.	$\omega = n_D$ - 1,33320 0,00...
40	1	5	6	2,03	106,2	59,1			
41	1	5	10	1,50	78,5	43,7		26,00	423
42	1	5	30	0,25	13,1	7,3		31,89	648
43	1	5	33	0,15	7,8	4,4			
44	1	5	40	+0,02	1,0	0,6			
45	1	5	95	—0,36	—18,4	—10,5			
46	1	8	0,1	0,0	0,0	0,0			
47	1	8	3	0,86	45,0	16,7		27,00	461
48	1	8	5	1,46	76,4	28,3			
49	1	8	6	1,47	76,5	28,5			
50	1	8	10	0,90	47,1	17,5			
51	1	8	20	0,14	7,3	2,7			
52	1	8	30	—0,50	—26,2	—9,7			
53	1	8	92	—0,80	—41,8	—15,5			
54	1	0,25	6	+3,25	+170	+454			
55	1	0,50	6	3,35	175	390	(bei 40°: 3,50) berechnet auf 1 Millimol zucks. K_2 (c = 0,286): +590°. vergl. Tabelle 1!		
56	1	0,75	6	3,22	169	322			
57	—	9	—	+0,0	+0,0				

Mannozuckers. Tribismutylkalium (c = 0,955)

No.	Millimol in 100 ccm a	b	c	α_D^{20} (α_D^{40})	$[\alpha]_D^{20}$ a	b	Anmerkung
58	1	—	1	—0,23	—12,0		Ablesung nach 6 Std. (langsame Lösung)
59	1	—	3	—0,26	—13,6		
60	1	—	6	—0,27	—14,1		
61	1	—	30	—0,25	—13,1		
62	1	—	100	—0,10	—5,2		

Tabelle 3.

Zuckersaures Tribismutylkalium

(0,05 Mol KOH pro Mol Komplexsalz)

Nr.	c	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Anmerkung
63	4,7760	0,20	2,10	
64	2,3880	0,10	2,10	
65	1,1940	0,05	2,10	
66	0,5970	0,03	2,5	unsicher

Tabelle 4.

a: Weinsaures Tribismutylnatrium (c = 0,841)
b: Weinsaures Natrium (c = x 0,194; x = 1; 2; 3; 6; 9.)
c: NaOH

No.	Millimol in 100 ccm a	b	c	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$ a	b	Anmerkung	Skalen-Teile i. Refrakt.	$\omega = n_D -$ 1,33320 0,00 ...
66a	1	—	—	+0,63	+37,5	+162,4	keine Muta-Rotation	17,30	88
66b	1	—	1	0,72	42,8	185,6		17,50	96
67	1	—	3	0,72	42,8	185,6		18,15	120
68	1	—	7	0,70	41,6	180,4		19,45	171
69	1	—	10	0,67	39,8	172,7		20,40	209
70	1	—	30	0,54	32,1	139,2		26,20	431
71	1	—	60	0,27	16,1	69,6		34,70	755
72	1	—	100	0,0	0	0	allmähliche Trübung		
73	1	—	200	—	—	—	Nieder-schlag		
74	1	1	—	+0,74	+44,0	+95,4		18,12	119
75	1	1	3	0,76	45,2	97,9			
76	1	1	5	0,80	47,6	103,1		19,65	179
77	1	1	10	0,80	47,6	103,1		21,3	243
78	1	1	30	0,40	23,8	51,6		27,00	461
79	1	1	48	—0,04	—23,8	— 5,2			
80	1	1	100	—0,50	—29,7	—64,4			
81	1	2	—	+0,85	+50,5	+73,0			
82	1	2	3	0,95	56,5	81,6			
83	1	2	6	0,85	50,5	73,0			
84	1	2	30	—0,15	—8,9	—12,9			
85	1	2	100	—1,10	—65,4	—94,5			
86	1	5	—	+1,11	+66,0	+47,7			
87	1	5	3	1,20	71,3	51,6			
88	1	5	6	1,08	64,2	46,4			
89	1	5	30	—0,80	—47,6	—34,4			
90	1	5	100	—1,60	—95,1	68,7			
91	1	8	—	+1,37	+81,4	+39,2			
92	1	8	3	+1,43	+85,0	+41,0			
93	1	8	6	1,46	86,8	81,8			
94	1	8	30	—1,00	—59,5	—28,6			
95	1	8	100	—1,16	—69,0	—33,2			
96	—	1	0	+0,12	—	+26,1	Skt. 15,80 = 30		
97	—	1	10	+0,12	—	+26,1	„ 19,00 = 154		
98	—	1	30	+0,12	—	+26,1	„ 25,00 = 385		

Tabelle 5.
Weinsaures Tribismutylnatrium

No.	c	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Anmerkung
99	8,411	6,38	37,9	Multirotation
100	4,205	3,30	39,2	
101	2,103	1,73	41,0	
102	1,051	0,88	41,9	
103	0,526	0,44	41,9	Wenigerdrehung
104	0,263	0,22	41,9	
105	0,131	0,10	41,9	

Tabelle 6.
a: Glukonsaures Bismutylkalium (c = 0,8032)
b: Glukonsaures Kalium (c = 0,2342)
c: KOH

No.	Millimol in 100 ccm			α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Anmerkung
	a	b	c			
106	1	—	1	+0,08	+5,0	Unsicher, da keine klare Lösung. Wenig Multirotation
107	1	—	2	0,09	5,6	
108	1	—	3	0,16	10,0	
109	1	—	6	0,16	10,0	
110	1	—	30	0,22	13,7	6 Std. 0,16 48 „ 0,16
111	1	—	100	0,20	12,5	
112	1	—	200	0,0	0	Trübung
113	1	1	1	+0,65	+40,5	Unsicher
114	1	1	2	1,90	118,3	
115	1	1	3	1,60	99,6	½ Std. 1,48 24 „ 1,60
116	1	1	6	1,48	92,1	
117	1	1	30	1,08	67,2	1 Std. 1,04 24 „ 1,07 48 „ 1,08
118	1	1	100	0,75	46,7	
119	1	1	200	0,63	39,2	
120	1	2	2	+2,05	+127,5	
121	1	2	6	1,62	100,9	
122	1	2	30	1,21	75,4	
123	1	2	100	0,51	31,8	
124	1	5	2	1,57	97,7	
125	1	5	3	1,42	88,4	
126	1	5	6	0,90	56,0	
127	1	5	30	—0,29	—18,1	
128	1	5	100	—0,58	—36,1	
129	1	8	2	+1,40	+87,2	
130	1	8	6	0,28	17,5	
131	1	8	30	—1,08	—67,3	
132	1	8	100	—1,08	—67,3	

Tabelle 7.
Molekulargewichtsbestimmungen aus der Gefrierpunktserniedrigung.
Zuckersaures Tribismutylkalium.
H_2O: $\varkappa = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$. t Kältemischung: ca. —5°
Unterkühlung: c 124,7—31,2: 0,8°—1,0°
c 15,6— 3,9: ca. 0,5°
Berechnetes Molekulargewicht 955

c	τ	Scheinbares Mol.-Gewicht	Dissoziationsgrad α, $n = 3$
124,7	0,255	904	0,03
62,4	0,145	795	0,10
31,2	0,084	688	0,19
15,6	0,049	589	0,32
7,8	0,027	535	0,39
3,9	0,014	516	0,42

Tabelle 8a.

Weinsaures Tribismutylnatrium
(entsprechend Tabelle 7)
Berechnetes Molekulargewicht 841

c	τ	Scheinbares Mol.-Gew.	Dissoziationsgrad α, n = 2
216,75	0,285	1558	0,08
108,4	0,159	1260	0,33
54,2	0,099	1015	0,66
27,1	0,059	850	0,98
13,6	0,030	839	1,0
6,8	0,017	740	0,14
3,4	0,009	699	0,2

: c 216,75 — 13,6 auf Mol.-Gew. 1682 bezogen, c 6,8 und 3,4 auf 841 bezogen.

Tabelle 8.

A: Gramm Zuckersaures Tribismutylkalium in 12,5 ccm
B: Kubikzentimeter Kalilauge, normal in 12,5 ccm
C: Gramm Saures Zuckersaures Kalium in 12,5 ccm
D: Millimolare Menge von A u. C in 100 ccm (Bezugs-Zahl für E)
E: Millimol KOH in 100 ccm
F: Gefrierpunktsdepression τ, beobachtet
G: τ berechnet
H: Depressionsverlust

No.	A	B	C	D	E	F	G	H
1		0,625		(1)	5	0,194		
2		0,125	0,031	1	0	0,061		
3		0,750	0,031	1	5	0,245	1+2 = 0,255	0,010
4	0,127			1	0	0,043		
5	0,127	0,625		1	5	0,209	1+4 = 0,237	0,028
6	0,127	0,750	0,031	1	5	0,241	3+4 = 0,288	0,047
7		6,25		(10)	50	1,831		
8		7,50	0,310	10	50	2,135		
9	1,270			10	0	0,284		
10	1,270	7,50	0,310	10	50	1,881	8+9 = 2,419	0,538
11		0,125		(1)	1	0,038		
12	0,127	0,125		1	1	0,063	4+11 = 0,081	0,018
13		0,25		(1)	2	0,073		
14	0,127	0,25		1	2	0,102	4+13 = 0,116	0,014 (?)
15		1,25		(1)	10	0,383		
16	0,127	1,25		1	10	0,383	4+15 = 0,426	0,043

(H_2O : $\varkappa = 1{,}9 . 10^{-6}$)

Tabelle 9.

Protokolle der Leitfähigkeitsmessungen.

Kapazität Gefäß I

t = 18,0° KCl: 1000 η = 0,1

$\varkappa$ = 0,01119

R	B	C
50	52,10	0,515
60	56,65	0,514
40	46,45	0,516

Kapazität Gefäß II

t = 18,0° KCl: 1000 η = 0,02

$\varkappa$ = 0,002397

R = 13, B = 50,00, C = 0,016

Kapazität Gefäß III

t = 18,0° KCl: 1000 η = 0,01

$\varkappa$ = 0,001225

R	B	C
100	51,15	0,119
100	51,15	0,119
50	50,35	0,118*)

H_2O (Woortmann u. Möller, 1 mal destilliert, 2 Stunden entgast)
R = 2220, B = 18,0, C = 0,016 (blanke Elektroden)

$\varkappa = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$

Saures, Zuckersaures Kalium 0,2482 g
KOH, norm. 1,0 ccm t = 18,0°
H_2O 9 ccm

1000 η	R	B	C	Λ	d
0,2	36	49,80	0,516	70,9	
					7,9
0,1	64	49,45	,,	78,8	
					7,3
0,05	114	48,75	,,	86,1	
					6,8
0,025	220	49,75	,,	92,9	
					6,7
0,0125	440	51,15	,,	99,6	
					4,5
0,00625	880	52,6	,,	104,1	

Tabelle 10.

Weinsaures Tribismutylnatrium t = 18,0°

1000 η	R	B	C	Λ	d
0,1	134	51,80	0,512	41,1	
					6,4
0,05	215	49,95	,,	47,5	
					6,2
0,025	380	49,90	,,	53,7	
					5,6
0,0125	700	50,35	,,	59,3	
					5,5
0,00625	1290	50,5	,,	64,8	
					4,9
0,00313	2220	(48,0)	,,	(68,7)	

*) KCl: 1000 η = 0,02 = 0,002397

Zuckersaures Tribismutylkalium t = 18,0°
(1,7188 g in 100 ccm = $^1/_3$ Doppelmol)

v	R	B	C	Λ	d
32	18	49,40	0,0361	62,7	
					6,0
64	34	50,25	,,	68,7	
					7,0
128	60	49,55	,,	75,7	
					6,6
256	110	49,45	,,	82,3	
					7,2
512	206	49,9	,,	89,5	
					5,8
1024	400	50,75	,,	95,3	

Weinsaures Tribismutylnatrium t = 18,0°

v	R	B	C	Λ	d
32	380	53,90	0,514	50,6	
					5,5
64	40	48,85	0,0367	56,1	
					5,0
128	80	51,00	,,	61,1	
					3,9
256	140	49,20	,,	65,0	
					3,5
512	280	50,50	,,	68,5	
					3,1
1024	530	50,25	,,	71,6	

Tabelle 11.

Natriumtartrat t = 18,0° c = 0,514

v	R	B	Λ	d
4	37	50,40	56,5	
				6,7
8	75	53,55	63,2	
				6,2
16	120	50,30	69,4	
				5,4
32	220	50,00	74,8	
				4,7
64	380	47,85	79,5	
				4,9
128	750	48,75	83,4	
				2,7
256	1310	46,15	86,1	

Zuckersaures Kalium, neutral $t = 18{,}0^0$ $C = 0{,}514$

v	R	B	Λ	d
4	30	50,25	69,2	
				6,9
8	50	48,05	76,1	
				6,3
16	100	50,05	82,4	
				5,6
32	180	49,05	88,0	
				4,4
64	330	48,10	92,4	
				4,0
128	630	48,05	96,4	
				4,0
256	1210	48,00	100,4	

Natriumtartrat $t = 0{,}0^0$ $C_1 = 0{,}514$; $C_2 = 0{,}118$

v	R	B	Λ	
4	60	49,70	33,9	
8	110	50,35	37,9	C_1
16	200	50,20	41,5	
32	84	50,10	45,3	
64	150	48,80	48,2	
128	300	49,80	50,2	C_2
256	550	48,55	52,0	
512	1000	46,75	53,2	
1024	2000	47,9	55,8	

Tabelle 12.

Zuckersaures Kalium, neutral. $t = 0{,}0^0$

v	R	B	C	Λ	d
4	47	49,45	0,514	42,7	
					4,4
8	80	47,80	,,	47,1	
					4,1
16	150	48,30	,,	51,2	
					4,0
32	66	49,00	0,118	55,2	
					2,9
64	120	47,90	,,	58,1	
					3,1
128	500	50,20	,,	61,2	
					1,6
256	1000	50,90	,,	62,8	
					1,6
512	2000	51,50	,,	64,4	

Zuckersaures Tribismutylkalium t = 0,0°

v	R	B	C	A	d
8	173	52,50	0,514	26,3	
					2,4
16	300	51,10	,,	28,7	
					3,4
32	550	51,80	,,	32,1	
					3,2
64	1000	51,75	,,	35,3	
					4,1
128	1800	51,85	,,	39,4	
					5,4
256	550	44,80	0,1185	44,8	
					3,6
512	1100	46,75	,,	48,4	
					4,1
1024	2000	46,40	,,	52,5	

Weinsaures Tribismutylnatrium t = 0,0°

v	R	B	C	A	
8	200	50,90	0,514	21,3	
16	400	55,00	,,	25,1	
32	130	50,35	0,1185	29,5	
64	230	50,65	,,	33,1	(!)
128	450	52,10	,,	36,4	
256	830	50,85	,,	37,8	
512	1500	49,70	,,	39,9	
1024	2220	42,60	,,	40,6	

Tabelle 13.

Zuckersaures Tribismutylkalium t = 18,0°

(Jede Lösung einzeln eingewogen)

v	g	ccm	R	B	C	A
8	0,624	10	100	52,30	0,514	45,1
16	0,312	10	180	52,05	,,	49,6
32	0,156	10	304	51,75	,,	58,0
64	0,078	10	500	49,90	,,	65,5
128	0,039	10	900	49,40	,,	71,4
256	0,0195	10	1900	52,50	,,	76,6
512	0,0291	30	800	52,10	0,1185	82,5
1024	0,0147	30	1390	50,25	,,	88,2

Zuckersaures Tribismutylkalium

v	t	R	B	Λ 18°	Λ 50°	Λ 18°
8	18	100	52,30	45,1		
8	50	54	53,00		85,9	
8	18	95	52,30			47,5
16	18	180	52,05	49,6		
16	50	94	52,10		95,2	
16	18	175	52,10			51,1
32	18	304	51,75	58,0		
32	50	160	51,10		107,4	
32	18	296	51,80			59,7
64	18	500	49,90	65,5		
64	50	272	49,95		120,7	
64	18	490	50,10			67,4
128	50	550	53,00		134,9	
256	50	1000	53,25		149,9	
512	50	2000	55,50		164,1	
1024	50	2220	44,0		186,3	

v 8 — v 1024c = 0,514.

Tabelle 14.

Weinsaures Tribismutylnatrium C = 0,514 t = 50,0°

v	R	B	Λ
8	54	49,65	75,1
16	95	50,20	87,3
32	165	49,40	97,3
64	400	56,90	108,6
128	600	51,50	116,4
256	1000	49,25	127,6
512	1800	47,90	134,4
1024	2220	37,15	140,2

Tabelle 15.

Gasketten.

1. Standard-Acetat-Calomel. Potentialdifferenz in Millivolt t = 19,6° E (gemessenes Potential) = 516,7. c (Korrektur) = 1 Millivolt.

E_n = EMK reduziert auf Normal-H-Elektrode

F (gesättigte Calomel-Elektrode) = 248,2 t = 21°

$E_n = E - F$

$p_H = \frac{E_n}{\vartheta}$

2. Weinsaures Tribismutylnatrium 0,05 norm.

Abgelesene Millivolt (1—8 jede 5. Minute, 8—9 20 Minuten, 9—10 18 Stunden, 10—11 36 Stunden).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
625	623	616	610	603	602	601	596	590	488	416

3. Weinsaures Tribismutylnatrium.

Erste Ablesung ca. 4′ nach Einfüllen der Lösung.

2′	2′	2′		6′	3′	1′	1′	10′	2′
506	503	493	484 (H_2!)	506	512	514	516	500	(H_2!)

½′	½′	1′	4′	2′	4′	9′	
485	500	503	507	516	518	524	529 konstant

E = 529

+ c 1

E_n = 530 — 248 = 282

p_H = 4,81 $[H^{\cdot}]$ = 1,59 . 10^{-5}

Tabelle 16.

4. Weinsaures Tribismutylnatrium 0,05 norm. Indirekte Messung der $[H^{\cdot}]$ mittels colorimetrischen Vergleichs mit Puffergemischen und Indikatoren.

Indikatoren: Kresolphtalein oder Phenolphtalein.

Puffergemisch: Borat-Salzsäure.

Borat ccm:	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4	8,5
Salzsäure ccm:	3,0	2,8	2,6	2,4	2,2	2,0	1,8	1,6	1,5
	+	+	+	+	+	(+)	+—	(—)	—

p_H für Mischungszahlen 8,2 Borat-Salzsäure, dem Diagramm von Sörensen*) entnommen: 8,95

Kontrollmessung des Puffergemisches 8,2

Standard-Azetat 514,5; c = +2,5; t = 21°

E = 767,0

E_c = 769,5

E_n = (521,3)

p_H = 8,94

$[H^{\cdot}]$ = 1,14 · 10^{-9}

*) Bioch. Zeitschr. 21 (1909) 131.

5. Zuckersaures Tribismutylkalium 0,05 norm.
Indikator: Phenolphtalein
Puffergemisch: Borat-Natronlauge

Borat ccm:	5,0	5,6	5,8	6,0	6,2	6,4	6,5	6,6	6,8
Natronlauge ccm:	5,0	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,5	3,4	3,2
	+	+	+	+	+	(+)	+–	(–)	–

Mischungszahl 6,5: $p_H = 9{,}80$
Kontrollmessung des Puffergemisches 6,5
$c = 1{,}0$; $t = 23^0$; $E_n = 572{,}7$; $p_H = 9{,}78$; $[H^\cdot] = 1{,}66 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 17.

Cl-Ion-Empfindlichkeit des Zuckersauren und Weinsauren Komplexsalzes.

I: NaCl $\frac{x}{y}$ molar

II: Weinsaures Komplexsalz $\frac{x}{y}$ molar

III: 1 ccm I + 1 ccm II: $\frac{x}{y}$ [Cl′]

IV: 1 ccm I + 1 ccm II: $\frac{x}{y}$ [R′]

Nr.	I	II	III	IV	
1	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{40}$	+ sofort
2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{40}$	+ schnell
3	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{40}$	+ langsam opal.
4	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{40}$	–
5	$\frac{10}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{10}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ schnell
6	$\frac{9}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{9}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ 1″
7	$\frac{8{,}1}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{8{,}1}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ 10″ opal.
8	$\frac{7{,}29}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{7{,}29}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ 1′ opal.
9	$\frac{6{,}57}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{6{,}57}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ 3′ opal.
10	$\frac{5{,}9}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{5{,}9}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ 6′ schwach
11	$\frac{5{,}3}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{5{,}3}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ 60′ schwach
12	$\frac{4{,}78}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{4{,}78}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ 24 Std. sehr schwach
13	$\frac{4{,}3}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{4{,}3}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ 24 Std. sehr schwach
14	$\frac{3{,}9}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{3{,}9}{40}$	$\frac{1}{40}$	+ 24 Std. sehr schwach
15	$\frac{3{,}5}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{3{,}5}{40}$	$\frac{1}{40}$	(+) 24 Std. Opalschimmer
16	$\frac{3{,}0}{20}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{3{,}0}{40}$	$\frac{1}{40}$	–
17	$\frac{5}{10}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{5}{20}$	$\frac{1}{80}$	+ sofort
18	$\frac{4}{10}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{4}{20}$	$\frac{1}{80}$	+ 2″
19	$\frac{3}{10}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{3}{20}$	$\frac{1}{80}$	+ 30 Std. opal.
20	$\frac{2}{10}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{2}{20}$	$\frac{1}{80}$	–

Zuckersäure-Tribismutylkalium 21°

I: Na Cl $\frac{x}{10}$ molar

II: Zuckersaures Komplexsalz $\frac{x}{20}$ molar

III: 1 ccm I + 1 ccm II: $\frac{x}{20}$ [Cl']

IV: 1 ccm I + 1 ccm II: $\frac{x}{40}$ [R']

Nr.	I	II	III	IV	
1	2,5	1	2,5	1	—
2	3	1	3	1	(+) 48 Std. schwach opal.
3	3,5	1	3,5	1	+ 48 Std. opal.
4	4	1	4	1	+ 24 Std. opal.
5	4,5	1	4,5	1	+ opal.
6	5	1	5	1	+ sofort opal.
7	5,5	1	5,5	1	+ sofort

I wie oben, II $\frac{x}{40}$ molar, III wie oben, IV $\frac{x}{80}$ [R']

Nr.	I	II	III	IV	
1	3	1	3	1	—
2	3,5	1	3,5	1	(—) 48 Std. sehr schwach opal
3	4	1	4	1	+ 48 Std. opal.
4	5	1	5	1	+ 2 Std. opal.
5	8,6	1	8,6	1	+ 10′ opal.
6	10	1	10	1	+ sofort

III. Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Es wurden 20 Oxysäuren verschiedener Konstitution (s. S. 14) vorerst auf die Fähigkeit, in alkalischer bezw. neutraler Lösung Wismuthydroxyd zu lösen, geprüft. Nach Scheidung der lösliche Komplexe gebenden von den diese nicht gebenden Säuren wurde an einer Anzahl der ersteren festgestellt, wieviel Wismut eine bestimmte Menge von ihnen im Maximum aufzunehmen befähigt ist. Weiterhin wurde versucht, aus den Lösungen feste Verbindungen zu isolieren. Wo solche erhalten wurden, wurden sie auf Einheitlichkeit geprüft. Erlaubten sie nicht die Annahme einheitlicher Zusammensetzung, wurden sie umgefällt, und es wurde erkundet, ob aus den Gemischen auf diese Weise ohne Verlust des typischen Charakters dieser Komplexsalze (Löslichkeit der freien Säure in Alkali, Löslichkeit der Salze in Wasser) chemische Individuen zu erhalten waren. Wo dies gelang, wurde mit den Salzen eine Reihe Versuche gemacht, um ihre Eigenschaften kennen zu lernen und evtl. Aufschlüsse über ihre Konstitution zu gewinnen.

Da die Untersuchung der Oxysäuren und die Herstellung, Isolierung und Reinigung der Komplexsalze bei allen untersuchten Säuren — von unwesentlichen Variationen abgesehen — durchaus analog angestellt wurde, darf von einer ermüdenden und sich immer wiederholenden Beschreibung Säure für Säure abgesehen werden. Es sei darum die Art des Untersuchungsganges allgemein ausführlich dargelegt. Abweichungen und Besonderheiten werden bei den einzelnen Säuren, die dann kurz behandelt werden können, erwähnt werden.

Wismuthydroxyd (s. weiter unten) wurde mit den Neutralsalzen der Oxysäuren in neutraler bezw. alkalischer Lösung geschüttelt. Zunächst wurde nur ein ganz kleines Klümpchen $Bi(OH)_3$ der Lösung zugesetzt, um zu sehen, ob die betreffende Säure überhaupt befähigt ist, lösliche Komplexsalze zu bilden. Klärte die Flüssigkeit sich nicht beim Schütteln, wurde die betreffende Säure mit viel $Bi(OH)_3$ in verschiedenen Konzentrationen und mit verschiedener Alkalität ca. 6 Stunden geschüttelt, die Flüssigkeit ultrafiltriert und im schwachangesäuerten Filtrat mit H_2S auf Bi geprüft. Die Säuren, die Wismuthydroxyd lösten, wurden in Lösungen mit 0—5 Mol freiem Alkali bis zur Sättigung geschüttelt, im Filtrat die Menge Bi bestimmt, die ein Mol Säure aufgenommen hatte (dies war nur bei den Oxysäuren möglich, die in völlig reiner Form erhalten waren).

Die Trennung von dem, besonders in alkalischer Lösung äußerst fein verteilten $Bi(OH)_3$ war eine umständliche Sache, bis zur Ultrafiltration gegriffen wurde. Diese wurde mit Collodiummembran vollzogen, und zwar in der von Giemsa angegebenen Vorrichtung.[23]) Auf

diese Weise gelang eine verhältnismäßig schnelle und immer völlig quantitative Entfernung des Bi $(OH)_3$ (10 ccm passieren eine mitteldicke Membran bei hohem Vacuum in etwa 5—15 Minuten).*)

Bei den Säuren, die sich als Komplexbildner erwiesen hatten, wurde zunächst versucht, die Komplexalkalisalze mit verdünntem Alkohol aus den filtrierten Schüttelmischungen auszufällen. Die erhaltenen Produkte zeigten mit Ausnahme der weinsauren jedoch eine derart schwankende Zusammensetzung, daß zuerst angenommen wurde, daß überhaupt keine einheitlichen Verbindungen zu erhalten seien. Die Löslichkeit der Komplexsalze in verdünntem Alkohol ist bei manchen größer oder ungefähr gleich groß wie die der Oxysäuresalze, und es wurden immer Produkte erhalten, die durch diese verunreinigt waren. Außerdem resultieren sehr oft beim Fällen mit verdünntem Alkohol klebrige Abscheidungen, die dann nur durch häufiges Wiederlösen in Wasser und erneutes Fällen in die filtrierbare, dichte, flockig-voluminöse Fällung umgewandelt werden konnten. Wurden die klaren Filtrate der Schüttelmischungen im Licht, besonders im Sonnenlicht, stehen gelassen, so schieden sie reichlich metallisches Wismut ab, Zusatz von etwas Alkohol beschleunigt die Abscheidung. Wurden Schüttelmischungen, ohne das überschüssige Bi $(OH)_3$ zu entfernen, längere Zeit (ein bis zwei Wochen) ruhig stehen gelassen, so wurde einige Male beobachtet, daß metallisches Wismut und Wismuthydroxyd ähnlich Liesegangschen Phänomenen in abwechselnden Zonen sich lagerten (7—16 „Ringe").

Beim Ansäuern der Lösungen zur Bi-Fällung war beobachtet worden, daß jedesmal ein dicker weißer Niederschlag entstand, der sich bei weiterem Säurezusatz wieder löste. Dieser Niederschlag wurde einmal (Zuckersäure) isoliert, völlig gewaschen und analysiert. Er wies einen hohen C-Gehalt auf. In Alkali war er leicht und restlos löslich. Damit war eine bequemere Methode zur Reinabscheidung der Komplexverbindungen gegeben.

Für alle Komplexe bildenden Säuren hatte sich ergeben, daß sie im 5—6fachen Alkaliüberschuß ihre Maximalmenge Bi aufnehmen. Diese jedoch wie auch die Schnelligkeit der Sättigung ist außerordentlich abhängig von der Beschaffenheit des Bi $(OH)_3$. Die Schwankungen der maximal aufgenommenen Menge sind bei den einzelnen Säuren bedeutend.

Die Isolierung der freien Komplexsäuren gelingt bei der Weinsäure und den Zuckersäuren ohne Schwierigkeit. Die Lösung aus der Schüttelmischung wird mit Essigsäure oder Schwefelsäure (10%) vorsichtig unter Rühren neutralisiert. Schon bei noch schwach alkalischer Reaktion (Lackmus) fallen die Komplexsäuren dick aus. Die freien Säuren der Weinsäure und der Zuckersäuren können gefahrlos durch Dekantation und zum Schluß durch Waschen auf der

*) Bemerkenswerter Weise stellte sich heraus, daß derart behandelt im Filtrat von Suspensionen von $Bi(OH)_3$ in KOH von 5—50% nach Ansäuerung keine oder nur ungemein geringe Färbungen durch H_2S erzielt wurden (vergl. Moser 9a).

Nutsche gereinigt werden (die Komplex-Mannozuckersäure ist etwas empfindlicher). Zuweilen kam es jedoch auch bei diesen Säuren vor, daß sie nach völligem Auswaschen nicht mehr restlos in die Salze zu verwandeln waren.

Glukonsäure, Arabonsäure und vor allem die Glyzerinsäure sind wesentlich unbeständiger. Eine völlige Entfernung des beim Fällen entstehenden Natriumazetats ist sehr schwierig, da die voluminösen Niederschläge der freien Säuren hartnäckig Salze zurückhalten. Die Isolierung der Komplex-Glyzerinsäure gelang, wie im ersten Teil erwähnt, bisher überhaupt nicht.

Um ein Kriterium für die Einheitlichkeit der erhaltenen Säuren zu haben, mußte, da sie nicht krystallisieren, ein mühseliger Weg eingeschlagen werden. Die beim Schütteln erhaltene Mischung wird wie beschrieben von $Bi(OH)_3$ befreit. Das klare Filtrat wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht, noch einmal durch eine Kollodiummembran gesaugt und in gleichen Volumina im Unfiltrierten, wie im Filtrat Bi bestimmt. Es stellte sich heraus, daß der Bi-Gehalt auf beiden Seiten der Membran der gleiche war. (Sehr alte Lösungen allerdings scheinen zu altern und teilweise in gröberdispersen Zustand überzugehen. Selbst im Dunkeln aufbewahrt, zeigen sie nach längerer Zeit leichte Gelbfärbung. Wurden solche Lösungen der Ultrafiltration unterworfen, fand sich im Filtrat ein geringerer Bi-Gehalt als im Unfiltrierten. Es ist jedoch auch möglich, daß diese Erscheinungen auf Reduktionsvorgänge zurückzuführen sind.)

Das Filtrat der Ultrafiltration wurde mit Essigsäure oder Schwefelsäure fast neutralisiert, die Fällung durch Dekantation gewaschen und trocken gesaugt. War sie jetzt noch völlig alkalilöslich, wurde sie an der Luft zur Trockne gelegt, dann bei 110^0 getrocknet und nach Liebig verbrannt.

Sehr häufig blieb im Schiffchen das Wismut als metallisches Kügelchen zurück. Die Substanzen wurden daher mit Kupferoxyd gemischt verbrannt. Die große Hygroskopität der Komplexverbindungen nach der Konstanttrocknung ist in den unten aufgeführten Analysen wohl die Ursache häufig zu hoch ausgefallener Wasserstoffwerte.

Nach Ermittlung der Zusammensetzung wurde die freie Säure in ca. 5%iger Kalilauge (CO_2—frei) gelöst, die Lösung in zwei Teile geteilt, der eine mit Alkohol gefällt, im anderen durch Neutralisation, wie oben beschrieben, die freie Säure wiederum abgeschieden, gewaschen und getrocknet. Die Alkoholfällung wurde gewaschen, im Wasser gelöst und aus dieser Lösung gleichfalls die freie Säure gefällt. Oder es wurde — besonders als die Natur der einzelnen Verbindungen schon etwas bekannter geworden war — die Lösung der analysierten freien Säure 2—3 mal gefällt, und es wurde nur zwischen und nach den beiden letzten Umfällungen verbrannt.

Sobald ein Salz wasserunlöslich oder eine Säure alkaliunlöslich geworden war, mußten sie verworfen werden, oder es wurde vom Unlöslichen filtriert und bis zur Zusammensetzungskonstanz weiter umgefällt. Wie erwähnt, verhalten sich die einzelnen Säuren sehr ver-

schieden. Weinsäure, Zuckersäure, auch Schleimsäure, Alloschleimsäure und Mannozuckersäure geben sehr schnell konstant zusammengesetzte Verbindungen, die auch durch langes Waschen nicht leicht zerlegt werden. Glukonsäure, Arabonsäure und auch Trioxyglutarsäure weisen in ihren freien Komplexsäuren gleichfalls einheitliche Zusammensetzung auf, in ihren Alkalisalzen jedoch ergaben sich bedeutende Schwankungen im Prozentgehalt für K und Bi.

Wismuthydroxyd.

Dargestellt nach Vanino und Hartl[24]). Zu dieser Methode ist zu bemerken, daß bei der Fällung des Bi $(OH)_3$ mit Schwefelsäure aus der alkalischen Wismut-Nitrat-Mannitlösung wahrscheinlich in geringem Maße unlösliche komplexe Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wismut entstehen. Nach völligem (tagelangen) Auswaschen des gefällten Hydroxyds, wenn das dekantierte H_2O längst keine Spur SO_4'' mehr enthielt, zeigte ein wenig Bi $(OH)_3$ in salzsaurer Lösung fast immer Trübung auf Zusatz von Bariumchlorid.

1. Zuckersäure.

Nach Tollens durch Oxydation von Stärke mit verdünnter Salpetersäure[25]). Es wurde gefunden, daß bei Unterbrechung der Oxydation nach eben beginnender Gelbfärbung (dünne Sirupexistenz) die Ausbeute erheblich besser ist, als wenn bis zur „erheblichen Färbung" eingedampft wird (25% gegen 15%). Das Salz wurde zweimal umkristallisiert. 0,2482 g des so erhaltenen sauren zuckersauren Kalis verbrauchten meistens 10,4—10,9 ccm KOH 0,1n.

Zucks. KH, $^2/_{100}$ Mol; KOH, $^6/_{100}$ nach Schütteln bis zur Sättigung und Ultrafiltration auf 300 ccm gefüllt.

Bi gefällt in 15 ccm.

0,6864 g Bi_2S_3 — 558 g Bi pro Mol.

1 Mol zuckersaures Kali löst 2,7 Mol Bi $(OH)_3$.

Auf oben beschriebene Weise dargestellte freie Komplexsäure wies nach zweimaligem Umfällen fast immer sich nicht weiter verändernde Zusammensetzung auf.

Analysen.

Freie Säuren.

Subst. 110°	Bi_2O_3 O, ...	CO^2 O, ...	H_2O O, ...	% Bi	% C	% H	Anmerkung
1823	1466	0560	0136	72,1	8,4	0,84	
3368	2707	1050	0226	72,1	8,5	0,75	
3042	2444	0853	0218	72,0	7,7	0,80	
2467	1932	0818	0154	70,2	9,1	0,70	
2003	1608	0618	0136	72,0	8,4	0,76	
2185	1755	0632	0315	72,0	7,9	1,60	Wahrscheinlich nach Wägung H_2O angezogen
1814	1458	0563	0361	72,1	8,5	2,2	
2146	1730	0602	0148	72,3	7,7	0,77	
2770	2170	0898	0170	70,2	9,1	0,69	

Kalium-Salze.

Dargestellt aus freier Säure durch Lösen in nicht völlig ausreichender Menge KOH, mit Alkohol 50% gefällt, konstant gewaschen (sofort konstant).

Substanz lufttrock. O, ...	trock. ts. Anm. ...	% H_2O	Bi_2S_3 O, ...	K_2SO_4 ...	% Bi *)	% K	Anmerkung
4883	4480	8,3	3632	0848	65,8	8,5	140°
2666	2480	7,0	1972	0432	64,5	7,8	125° u. kurz 130°
2666	2446	8,3	1972	0432	65,5	7,9	135°
2917	2676	8,3	2158	0497	65,5	8,4	135°
							K-Salz aus fr. Säure in KOH-Überschuß gelöst, gefällt wie oben.
1944	1861	—	1459	0295	63,7	7,1	125°
1962	1874	—	1477	0292	63,8	7,0	125°
1800	1741	4,3	1370	(0259)	63,8	(6,7)	125°
1808	1753	3,9	1357	0264	63,8	6,9	Vacuum 100°
2821	2690	4,6	2141	0412	64,6	6,9	130° kurz
							K-Salz aus fr. Säure in KOH 30% gelöst, gefällt mit alkoholischer KOH, gewaschen m. Alk. abs.
		CO_2	H_2O	% C	% H		
1740	1585	0530	0236	9,1	1,7	125°	Subst. mit $K_2Cr_2O_7$ gemischt verbrannt
	2320	0703	0192	8,3	0,93	130°	
	1665	0568	0160	9,3	1,1	130°	
		Bi_2O_3	K_2SO_4	% Bi	% K		
2000	1822	1376	0435	61,2	10,7	125°	
2045	1862	1391	0471	60,7	11,3	125°	8,9% H_2O
2055	1873	1404	0463	60,9	11,1	125°	8,9% H_2O
							K-Salz wie oben gef. m. 50% Alkohol gewaschen.
2050	1919	1499	0377	63,5	8,8	125°	6,0% H_2O (Exsicc.)
2273	2138	1663	0391	63,1	8,2	125°	5,9% H_2O
1428	1351	1057	0274	63,5	9,1	125°	5,4% H_2O
2295	2169	1698	0446	63,6	9,2	125°	5,5% H_2O

Kaliumsalz, nach vier Tagen im Natronkalk-Chlorcalcium-Exsiccator 0,5085 g: 100° im Vacuum über P_2O_5: 0,4687 g = 7,8% H_2O. Nach 18 Stunden Stehen an der Luft (Rel. Feuchtigkeitsgehalt der Luft 50%) Wiederaufnahme von ca. 6,3% H_2O.

*) Alle Prozentangaben stets auf Trockensalze bezogen.

2. Mannozuckersäure.

Durch langsame Oxydation von Mannit mit verd. Salpetersäure erhalten (Easterfield)[26]). Es gelang nicht, das Alkalisalz in fester Form zu erhalten. Alkoholzusatz bewirkt nur eine klebrige Abscheidung, die zwar durch sehr anhaltendes Waschen mit absolutem Alkohol glashart wird, an der Luft jedoch schon beim Absaugen wieder zu einem fadenziehenden dicken Sirup wird. Das reine Calciumsalz wurde quantitativ mit Kaliumcarbonat umgesetzt und das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen gebracht.

Die Komplexsalze der Mannozuckersäure sind merklich unbeständiger als die der andern Zuckersäuren. Die freie Säure dagegen verhält sich wie jene.

Analysen.

Freie Säure.

0,1305	Subst.	110°	0,1031	Bi_2O_3	70,8% Bi
			0,0360	CO_2	7,5% C
			0,0040	H_2O	0,34% H
0,1593	„	„	0,1256	Bi_2O_3	70,70% Bi
			0,0410	CO_2	7,00% C
			0,0062	H_2O	0,44% H
0,2013	„	„	0,1594	Bi_2O_3	70,99% Bi
			0,0587	CO_2	7,96% C
			0,0106	H_2O	0,59% H

Kaliumsalze.

0,2217	Subst.	130°	0,1814	—	18,2% H_2O
			0,1448	Bi_2S_3	64,8% Bi
			0,0291	K_2SO_4	7,2% K
0,1990	„	„	0,1624	—	18,4% H_2O
			0,1260	Bi_2S_3	63,1% Bi
			0,0303	K_2SO_4	8,4% K
0,2268	„	135°	0,1860	—	18,0% H_2O
			0,1501	Bi_2S_3	65,5% Bi
			0,0300	K_2SO_4	7,2% K
0,1777	„	120°	0,1502	—	16,0% H_2O
			0,1170	—	63,3% Bi
			0,0236	—	7,1% K
0,2118	„	„	0,1882	—	11 % H_2O
			0,1545	—	66,7% Bi
0,1442	„	„	0,1285	—	10,9% H_2O
			0,1057	—	66,8% Bi
0,1593	trocken	125°	0,1252	—	63,8% Bi
			0,0269	—	7,6% K
0,2294	„	„	0,1795	—	63,6% Bi
			0,0398	—	7,8% K

3. Schleimsäure.

Nach E. Fischer[27]) durch Oxydation von Milchzucker. Nach einmaligem Umlösen (Na-Salz — HCl) zeigte sie die verlangte Löslichkeit. Schmelzpunkt bezw. Zersetzungspunkt 206—210°. Verbraucht etwas mehr KOH zur Lackmusneutralität als berechnet.

Zur Darstellung der freien Komplexsäure ist zu bemerken, daß das Filtrat des Schüttelgemisches dieser Säure zweckmäßig zuerst mit Alkohol gefällt wird und aus dieser Fällung dann erst in ihrer wässrigen Lösung die freie Komplexsäure abgeschieden wird. (Schwerlöslichkeit der wismutfreien Schleimsäure.)

Analysen.

Schleims. K_2, $\frac{2}{100}$ Mol + KOH, $\frac{5}{100}$ nach Schütteln bis zur Sättigung und Ultrafiltration auf 500 ccm gefüllt. Hiervon 100 ccm auf 150 ccm gefüllt.

Bi gefällt in 7,5 ccm.

0,1407 g Bi_2S_3 — 571 g Bi pro Mol.

1 Mol schleimsaures Kali löst 2,7 Mol $Bi(OH)_3$.

Freie Säuren 110°

Subst. O, ...	Bi_2O_3 O, ...	CO_2 O, ...	H_2O O, ...	% Bi	% C	% H	Anmerkung
2025		0551	0298		7,4	1,7	Bi reduziert
2645	2105	0724	0302	71,4	7,5	1,3	teilw. reduziert
1634	1313	0451	0310	72,0	7,5	2,1	Wahrscheinl. nach Wä
1629	1319	0532	0300	72,6	8,9	2,1	gung H_2O angezogen
1686	1356	0558	0142	72,1	9,0	0,94	
2340	1894	0762	0158	72,6	8,9	0,76	
2126	1715	0659	0145	72,3	8,5	0,76	
2474	1936	0654	?	70,2	7,2	0,56	?

Kaliumsalz.

0,1127	Subst.	135°	0,1027	—	8,9% H_2O
			0,0854	Bi_2S_3	67,5% Bi
0,2007	„	125°	0,1820	—	8,9% H_2O
			0,1454	—	64,6% Bi
0,2478	„	130°	0,2257	—	8,9% H_2O
			0,1796	—	64,6% Bi
			0,0431	—	8,6% K
0,2200	„	„	0,2004	—	8,9% H_2O
			0,1597	—	64,7% Bi
			0,0374	—	8,4% K

4. Alloschleimsäure.

Aus Schleimsäure durch Umlagerung des Pyridinsalzes bei 140° im Autoklaven nach E. Fischer.[28]) Die Ausbeute von 14% wurde nie erhalten. 100 g Schleimsäure ergaben im günstigsten Falle 10,5 g reine Alloschleimsäure.

Die Säure schmolz bei 165° (Fischer 166—71), besaß die angegebene Löslichkeit und Kristallform. Sie verbrauchte die berechnete Menge KOH zur Neutralität gegen Lackmus.

Analysen.

1 Mol alloschleimsaures Kali löste ca. 1,3 Mol Bi (OH_3).

Freie Säure 110°.

0,1306	Subst.	—	0,1026	Bi_2O_3	70,4 % Bi
			0,0397	CO_2	8,29% C
			0,0464	H_2O	2,3 % H
0,1733	„	—	0,1314	—	67,9 % Bi red.
			0,0524	—	8,25% C
			0,0247	—	1,6 % H
0,2094	„	—	0,1561	—	66,8 % Bi red.
			0,0635	—	8,27% C
			0,0243	—	1,29% H
0,2026	„	—	0,1415	—	62,6 % Bi red.
			0,0688	—	9,26% C
			0,0211	—	1,17% H
0,1904	„	—	0,1499	—	70,6 % Bi
			0,0672	—	9,6 % C
			0,0117	—	0,69% H
0,2381	„	—	0,1869	—	70,4 % Bi
			0,0727	—	8,33% C
			0,0117	—	0,55% H
0,2350	„	—	0,1826	—	69,7 % Bi
			0,0673	—	7,81% C
			0,0145	—	0,69% H
0,1572	„	—	0,1241	—	70,8 % Bi
			0,0470	—	8,16% C
			0,0107	—	0,76% H
0,2088	„	—	0,1656	—	71,1 % Bi
			0,0601	—	7,85% C
			0,0136	—	0,73% H

Kalisalze.

0,1956	Subst.	110°	0,1530	Bi_2S_3	63,5% Bi
			0,0423	K_2SO_4	9,7% K
0,2241	„	110°	0,1716	—	62,2% Bi
			0,0472	—	9,5% K

0,1921	Subst.	125°	0,1530	Bi_2S_3	64,7% Bi
			0,0423	K_2SO_4	9,9% K
0,2198	„	„	0,1716	—	63,4% Bi
			0,0472	—	9,7% K
0,1343	„	„	0,1011	—	61,1% Bi
			0,0253	—	8,5% K
0,1167	„	„	0,0881	—	61,3% Bi
			0,0222	—	8,5% K

5. Weinsäure.

Es wurde Kahlbaum'sche Weinsäure DAB V oder Natriumtartrat D.Ap.V. ohne oder nach einmaligem Umkristallisieren verwandt.

Analysen.

Weinsäure, $\frac{1}{100}$ + KOH, $\frac{2}{100}$ nach Schütteln bis zur Sättigung und Trennung vom überschüssigen $Bi(OH)_3$ auf 150 ccm gefüllt.

Bi gefällt in 15 ccm.

0,3394 Bi_2S_3 — 0,2757 g Bi — 280 g pro Mol.

1 Mol Kaliumtartrat löst 1,3 Mol $Bi(OH)_3$.

Weinsäure, $\frac{1}{100}$ + KOH $\frac{7}{100}$ nach Schütteln bis zur Sättigung (ca. eine halbe Stunde) ultrafiltriert und auf 150 ccm gefüllt.

Bi gefällt in 15 ccm.

0,7421 Bi_2S_3 — 0,6026 g Bi — 603 g pro Mol.

1 Mol Kaliumtartrat löst 2,9 Mol $Bi(OH)_3$

Freie Säure.

Sie zeigt fast ausnahmslos die gleiche Zusammensetzung.

0,3595	Subst.	110°	0,3075	Bi_2O_3	76,7 % Bi
			0,0759	CO_2	5,76% C
			0,0116	H_2O	0,36% H

Natriumsalz.

Wie die Säure beständig. Zusammensetzung unabhängig von Methode der Fällung und Dauer des Waschens.

0,2192	Subst.	100° Vacuum	0,2132	Subst.	2,7% H_2O
(aus Exsicc.)			0,1958	Bi_2S_3	74,7% Bi
			0,0160	Na_2SO_4	2,4% Na
0,2407	Subst.	130°	0,2327	—	3,3% H_2O
			0,2143	—	74,7% Bi
			0,0183	—	2,5% Na
0,2349	„	„	0,2188	—	6,8% H_2O
	lufttr.		0,1996	—	74,1% Bi
			0,0202	—	3,0% Na

0,2682 Subst. 130°	0,2524	Subst.	5,9%	H_2O
m. Alkohol. NaOH gef. kurz	0,2279	Bi_2S_3	73,3%	Bi
gewaschen.				
0,1697 Subst. 130°	0,1600	—	5,7%	H_2O
m. Alkohol. NaOH gef. kurz	0,1441	—	73,1%	Bi
gewaschen.	0,0162	Na_2SO_4	3,3%	Na

Kaliumsalz.

Wie Natriumsalz.

0,4362 Subst. 125°	0,4166	Subst.	4,5%	H_2O
	0,3803	—	74,6%	Bi
	0,0400	—	4,3%	K
0,4334 „ „	0,4138	—	4,5%	H_2O
	0,3800	—	74,6%	Bi
	0,0447	—	4,8%	K

6. Mesoweinsäure.

Aus Weinsäure durch Umlagerung mittels starker Kalilauge nach Winter[29]) dargestellt. Das saure Salz war in ca. 8 Teilen kalten Wassers löslich,[30]) war völlig inaktiv und verbrauchte die berechnete Menge Lauge zur Neutralität.

Die filtrierten Lösungen aus den Schüttelgemischen der Mesoweinsäure zeigten eine größere Empfindlichkeit gegen CO_2 und Volumenvergrößerung als die weinsauren Komplexsalze. Da im übrigen die Mesoweinsäure sich völlig analog der Weinsäure verhielt, wurden keine Versuche zur Reindarstellung von Salzen und Säuren gemacht.

7. Glyzerinsäure.

Es wurde Kahlbaumsche Glyzerinsäure 50% verwandt. Der Gehalt durch Titration ermittel (Reinheit?).

Glyzerinsäure $\frac{1}{100}$ Mol + KOH $\frac{6}{100}$ Mole bis zur Sättigung geschüttelt, ultrafiltriert und auf 75 ccm gefüllt.

Bi gefällt in 7,5 ccm.

0,0783 Bi_2S_3 — 0,0639 g Bi — 1 Mol — 64 g Bi.

3 Mol glyzerinsaures Kali lösen ca. 1 Mol Bi $(OH)_3$.

Glyzerinsäure $\frac{1}{100}$ + KOH $\frac{6}{100}$ Mole auf 200 gefüllt.

Bi gefällt in 20 ccm.

0,0845 Bi_2S_3 — 0,0686 g Bi — 1 Mol — 68,8 g Bi.

3 Mol glyzerinsaures Kali lösen ca. 1 Mol Bi $(OH)_3$.

Versuche, Komplexverbindungen zu isolieren, blieben erfolglos. Sowohl die Fällungen mit Mineral- oder Essigsäure wie die Fällungen mit Alkohol waren, meist schon nach scharfem Absaugen, Alkali- bezw. Wasser — unlöslich geworden. Nach kurzem Waschen ging der Kohlenstoffgehalt beider Fällungen auf ein Minimum zurück.

8. Glukonsäure.

Aus Kahlbaumscher Glukonsäure (50%ig) wurde das Kaliumsalz hergestellt und dreimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Analysen.

1 Mol glukonsaures Kali + 5 KOH löste ca. 1,7 Mol $Bi(OH)_3$.

Freie Säure.

Sie zeigt konstante Zusammensetzung schon nach zweimaligem Umfällen.

0,1850	Subst. trocken	130°	0,1492	Bi_2O_3	72,3 % Bi
			0,0443	CO_2	6,5 % C
0,2773	„	„	0,2242	—	72,49% Bi
			0,0785	—	7,72% C
			0,0192	H_2O	0,78% H

Kaliumsalz.

Die Kaliumsalze zeigen starke Schwankungen in ihrer Zusammensetzung, auch bei Innehaltung gleicher Darstellungsbedingungen. Sie werden viel schneller unlöslich beim Auswaschen als die Zuckersäuren und die Weinsäure und halten noch hartnäckiger als jene beim Trocknen H_2O fest. Bei 135° hatten sie fast alles Wasser abgegeben, wiesen dann aber starkbraune Färbung auf und waren vollkommen unlöslich geworden. Starke Lauge bewirkt langsame Lösung.

0,2648	Subst.	130°	0,2346	Subst.	11,4% H_2O
			0,1924	Bi_2S_3	66,6% Bi
0,2872	„	135°	0,2544	—	11,4% H_2O
			0,2104	—	67,2% Bi
0,5273	„	135°	0,4633	—	11,4% H_2O
			0,3868	—	67,9% Bi
			0,0649	—	6,3% K
0,5197	„	130°	0,4574	—	11,9% H_2O
			0,3810	—	67,7% Bi
			0,0669	—	6,6% K
0,2050	„	115°	0,1895	—	7,6% H_2O
			0,1496	—	64,1% Bi
			0,0199	—	4,7% K
0,1760	„	„	0,1631	—	7,3% H_2O
			0,1275	—	63,5% Bi
			0,0184	—	5,0% K
0,2254	„	130°	0,1989	—	11,8% H_2O
			0,1639	—	66,9% Bi

9. Glukuronsäure.

Glukuronsaures Ca (aus der Chemikaliensammlung des Tropeninstituts) durch kurzes Kochen mit Kaliumkarbonat in das Kaliumsalz verwandelt (Reinheit?). In alkalischer Lösung wird sehr schnell metallisches Wismut abgeschieden. Es können daher weder über die aufgenommene Menge $Bi(OH)_3$ noch über ein Salz Angaben gemacht werden. Die freie Säure zeigte in drei Ansätzen die gleiche Zusammensetzung. Sie wurde nur einmal umgefällt.

Freie Säure.

0,1135	Subst.	110°	0,1065	Subst.	6,2% H_2O
			0,0865	Bi_2O_3	73,7% Bi
			0,0411	CO_2	10,5% C
0,1316	„	„	0,1232	—	6,4% H_2O
			0,1009	—	73,0% Bi
			0,0421	—	9,3% C

10. Arabonsäure.

Dargestellt nach Kiliani[31]) durch Oxydation von Arabinose (Kahlbaum) mit Salpetersäure verd. Das Kaliumsalz wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. (Trioxyglutarsäurehaltig!)

Analysen.

Arabonsaures Kali $\frac{0,5}{100}$ KOH $\frac{2,5}{100}$ auf 50 ccm gefüllt. Bi gefällt in 2,5 ccm.

0,0777 g Bi_2S_3 0,0634 g Bi 1 Mol — 252,4 g
0,0784 g „
1 Mol arabonsaures Kali löst 1,2 Mol $Bi(OH)_3$.

Freie Säure.

0,1340	Subst. trocken	110°	0,1054	Bi_2O_3	70,5% Bi
			0,0344	CO_2	7,1% C
0,1758	„	„	0,1385	—	70,6% Bi
			0,0412	—	6,4% C
0,1415	„	„	0,1180	Bi_2S_3	67,7% Bi
0,1967	„	„	0,1637	—	67,7% Bi
0,1082	„	„	0,0329	CO_2	8,3% C
			0,0880	Bi_2O_3	72,9% Bi

Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz ist ziemlich unbeständig. Bei Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen resultierten oft Salze abweichender Zusammensetzung, zuweilen löslich in Wasser, zuweilen gänzlich unlöslich,

0,1218	Subst.	125°	0,1146	Subst.	5,9% H_2O
			0,0890	Bi_2S_3	63,1% Bi
			0,0228	K_2SO_4	8,9% K
0,1320	„	130°	0,1237	—	6,3% H_2O
			0,0970	—	63,7% Bi
0,2015	„	„	0,1894	—	6,0% H_2O
			0,1448	—	62,1% Bi
			0,0367	—	8,7% K
0,2015	„	„	0,1895	—	6,0% H_2O
			0,1465	—	62,8% Bi
			0,0356	—	8,4% K
0,1261	„	„	0,0810	—	52,2% Bi
	trocken	„	0,0394	—	14,0% K
0,1591	„	„	0,1017	—	51,9% Bi
			0,0487	—	13,7% K

11. Trioxyglutarsäure.

Darstellung entsprechend der Arabonsäure. Verunreinigt mit arabonsaurem Kali.

Analysen.

Trioxyglutarsaures Kalium $\frac{0,5}{100}$ + KOH $\frac{2,5}{100}$ auf 80 ccm aufgefüllt. Bi gefällt in 8 ccm.

0,2774
0,2796 Bi_2S_3 — 0,2271 Bi — 1 Mol löst 2,2 Mol Bi $(OH)_3$.

Freie Säure.

0,1485	Subst.	110°	0,0540	CO_2	— 9,9% C (Gummistopf!)
	trocken		0,1188	Bi_2O_3	— 71,7% Bi
0,2876	„	„	0,2576	Bi_2S_3	— 72,8% Bi
0,2268	„	„	0,0598	CO_2	— 7,19% C
			0,1799	Bi_2O_3	— 71,1% Bi
0,2465	„	110°	0,0662	CO_2	— 7,3% C
	„		0,1934	Bi_2O_3	— 70,34% Bi

Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz ist erheblich beständiger als das arabonsaure Komplexsalz. Doch wurden auch hier Abweichungen in Zusammensetzung und Verhalten beim Lösen gefunden.

0,1537	Subst.	130° =	0,1444	Subst.	– 6,1% H_2O
			0,1040	Bi_2S_3	– 58,5% Bi
			0,0345	K_2SO_4	– 10,7% K
0,1513	„	„ –	0,1417	—	6,3% H_2O
			0,1016	—	58,2% Bi
			0,0353	—	11,2% K

0,1348	Subst.	130°	0,1264	Subst.	6,2% H_2O
			0,0916	Bi_2S_3	58,9% Bi
			0,0334	K_2SO_4	11,9% K
0,1453	„	„	0,1370	—	5,7% H_2O
			0,0981	—	58,2% Bi
0,1218	„	„	0,1145	—	6,0% H_2O
			0,0820	—	58,2% Bi
			0,0303	—	11,9% K

Glykolsäure, Milchsäure, Tartronsäure, α-Oxybuttersäure, β-Oxybuttersäure, Dioxystearinsäure, α, γ-Dioxyvaleriansäure, β, γ-Dioxybuttersäure und Äpfelsäure lösen unter angewandten Bedingungen kein Wismuthydroxyd auf (sowohl in neutraler als in alkalischer Lösung). Die Untersuchungen mit der α, γ-Dioxyvaleriansäure können nicht als zuverlässig bezeichnet werden, da diese Säure nur in geringer Menge erhalten worden war und ihre Reinheit nicht einwandfrei sichergestellt werden konnte.

Versuche, die Komplexsalze in kristallisiertem Zustand zu erhalten, blieben bisher erfolglos. Es hat jedoch den Anschein, als ob aus Lösungen von bestimmter Alkalität eine kristallinische Abscheidung der Komplexsalze gelingen wird. Kürzlich berichtete Maschmann (Archiv d. Pharm. **25** (1925) Heft 2) über eine ihm gelungene kristalline Abscheidung eines Tribismutylkaliumtartrates, das langsam in deutlichen Nadeln aus einer Lösung von angegebener Alkalität kristallisierte. Die von ihm angegebene Zusammensetzung, sowie die des gleichfalls kristallisiert erhaltenen Salzes von Rosenheim und Vogelsang, entsprechen völlig den hier beschriebenen prozentischen Zusammensetzungen und es kann somit die Einheitlichkeit derselben als unzweifelhaft gelten.

Die Optischen Messungen.

Zu den optischen Messungen stand ein Landoltscher Polarisationsapparat mit dreiteiligem Polarisator zur Verfügung (Franz Schmidt und Haensch). Dieser Apparat besitzt ein Heizbad, in das ein innen vergoldetes 2d-Rohr eingesetzt ist. Als Lichtquelle diente Natriumlicht.

Die α_D-Werte sind Mittelwerte aus 3—5 Ablesungen. Es konnten bequem noch 0,02—0,03° abgelesen werden. Die meisten Messungen wurden mit wiederholt neu hergestellten Lösungen kontrolliert. Salze verschiedener Darstellung mit nur sehr geringfügiger Abweichung in der Zusammensetzung zeigten oft erhebliche Abweichungen für α_D (bis 0,1°). Die Kurven jedoch waren stets völlig entsprechend.

Zur Ermittelung des Brechungsindex n_D wurde ein Eintauch-Refraktometer nach Pulfrich (Zeiß, Jena) verwandt. Diese Messungen stellen, da sie an den gleichen Lösungen vollzogen wurden, die zur Polarisation dienten, eine gute Kontrolle für die Zusammensetzung derselben dar. Sämtliche Messungen von n_D wurden bei 17,5° ge-

macht. Die Umwandlung der abgelesenen Skalenteile in n_D wurde mit Hilfe der Wagnerschen Tabelle[32]) bewerkstelligt. Die letzten beiden Spalten der Tabellen 2—4 geben die abgelesenen Skalenteile sowie ω an. $\omega = n_D - 1{,}33320$.

Die Gasketten.

Die direkte Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration durch Messung des Potentials, das die Lösungen der Komplexsalze gegen eine Calomelelektrode besitzen, war nicht möglich.

Die Gaskette war in der üblichen Anordnung nach Poggendorff und Du Bois Reymond gestellt. Der Meßdraht war durch zwei Präzisionsrheostaten ersetzt. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer in der von Luther angegebenen, oben zugeschmolzenen Form. In den Hauptstromkreis war ein Vorschaltwiderstand geschlossen, der die EMK des Akkumulators auf die Spannung des Normalelementes (1,0183 Volt) abdrosselte. Somit gab jedes umgestöpselte Ohm direkt 1 Millivolt an. Der Meniskus des Kapillarelektrometers blieb während ca. 4 Monaten unverändert gut und empfindlich. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Calomelelektrode. Dieselbe stand von Anfang an ziemlich tief und veränderte sich im Laufe der Untersuchungen noch ein wenig, so daß eine Korrektur c addiert werden mußte. L. Michaelis[33]) gibt für 21^0 t 517,8 Millivolt gegen Standardazetat an. Drei Tage nach Herstellung zeigte die Elektrode 516,7 Millivolt, nach ca. 10 Wochen 514,5 Millivolt gegen die gleiche unveränderte Standardlösung (?).

Wie früher erwähnt, stellte sich zwischen der mit den Komplexsalzen gefüllten Wasserstoffelektrode und der Calomelelektrode kein konstantes Potential ein. Außerdem trat eine andere Schwierigkeit auf. Die Agarheber, die als Elektrolyten KCl oder KNO_3 enthielten, gaben an dem, in das Abrohr der Wasserstoffelektrode tauchenden Ende basische Niederschläge mit den Komplexsalzen. Nach kurzer Zeit hatte sich in der Kapillare ein dicker Pfropfen gebildet. Mit der neuen Chinhydronelektrode sind bisher noch keine Versuche gemacht worden. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch mit ihr die direkte Messung der EMK nicht gelingen wird. Abgesehen von der Wasserstoffakzeption durch die Komplexsalze, die das Potential verfälscht, ist auch in dieser Elektrode eine Berührung der Komplexsalzlösung mit konzentrierter Elektrolytlösung nicht zu umgehen. Die Komplexsalze wurden, wie im ersten Teil beschrieben, kolorimetrisch gegen Pufferlösungen abgestimmt und diese Lösungen dann elektrometrisch gemessen.

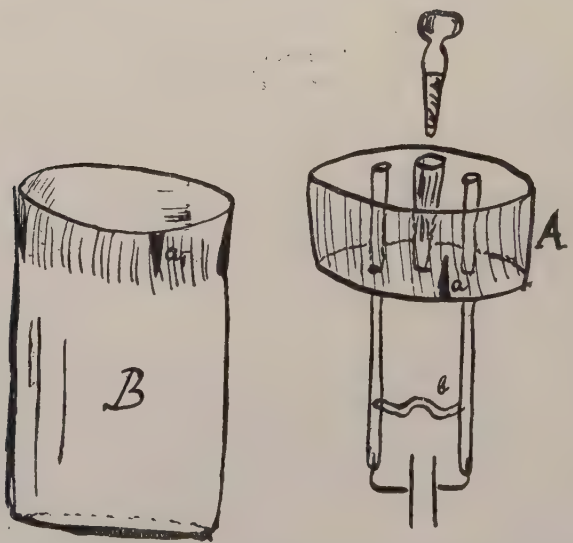
Die Leitfähigkeitsmessungen.

Zu den Leitfähigkeitsmessungen wurde die Wechselstrommethode mit Telephon verwandt. Als Wechselstromquelle diente ein „Mücken-

toninduktorium“ (Fritz Köhler), das von einem einzelligen Akkumulator über einen Regulierwiderstand gespeist wurde. Zur Messung dienten 2 Präzisionsrheostaten und ein gestreckter Platiniridiumdraht. Die Kalibrierung (Rheostatkalibrierung) ergab, daß zwischen 400 mm und 600 mm die Korrekturen kleiner als 0,5 mm waren. Da einerseits bei den Messungen fast niemals über den Bereich von 420—580 mm hinausgegangen wurde und andererseits es als zweckmäßig befunden wurde, nur halbe Millimeter abzulesen, konnte auf Anbringung der Meßdrahtkorrektur verzichtet werden, (s. Fig. 6). Es wurden drei Leitfähigkeitsgefäße verwandt mit den Kapazitäten:

CI = 0,514 — 0,515
CII = 0,016 (blanke Elektroden)
CIII = 0,118

Gefäß III wurde nach eigenen Angaben von der Firma Stelling, Hamburg, hergestellt. Es hatte sich als notwendig erwiesen, Laboratiumsluft so weitgehend wie möglich von den Lösungen der Komplexsalze fernzuhalten.



Die Elektroden tragenden Glasröhrchen sind in den Schliffdeckel eingeschmolzen. Dieser ist oben offen (wie eine Schale) und trägt im Schliff in der halben Breite desselben eine kleine Aussparung a, die mit dem Schliff in B korrespondierend, den beim Einsetzen des ziemlich großen Deckels entstehenden Überdruck ablassen soll und gleichzeitig als Marke für die Stellung von Deckel und Gefäß zueinander dient. A besitzt wiederun eine Öffnung, in die ein Stöpsel und ein Thermometer eingeschliffen sind. Die senkrecht stehenden Elektroden sind vor der Berührung mit dem Pipettenschnabel durch ein Glasstäbchen b geschützt. Es wurde nur Jenenser Glas verwandt.

Anstelle des üblichen Bellschen Telephons mit niedrigem Widerstand wurde ein hochohmiger Kopfhörer (Rundfunkhörer der Firma Telefunken, Berlin) verwandt. Ursprünglich nur, um die äußerst lästigen Hafengeräusche*), die die gleiche Klangfärbung wie der Telephonton besitzen, abzuschwächen, stellte sich später heraus, daß dieser 2000-ohmige Hörer den üblichen Hörern überlegen ist, wenn man einen kleinen Kunstgriff anwendet. Bei hohen Verdünnungen wurden die Minima in beiden Telephonen sehr verwaschen. Parallelschaltung von Kondensatoren zu einem der Zweige war ohne jeglichen Einfluß. Wurde jedoch die eine Klemme des Leitgefäßes mit dem Temperiertrogwasser leitend verbunden, so verbesserte sich das Minimum bedeutend. Wurde nun weiterhin das Kühlwasser etwa über einen Drehkondensator an der Wasserleitung geerdet, ergab sich ein ungemein scharfes Minimum, bis 3000—4000 Ohm, und ein etwas breiteres (4 + 4 mm), jedoch noch scharfes bis 10000 Ohm bei $C = 0{,}016$.

Als Leitfähigkeitswasser wurde destilliertes Wasser aus der Destillationsanlage des Instituts (Cu) verwandt. Es wurde aus einem alten ausgedämpften Kolben von Jenenser Glas einmal destilliert und drei Stunden mittels hindurchgesaugter Luft entgast. Diese passierte 2 Natronkalk-Türme, conc. KOH, conc. H_2SO_4, Zellstoff und Leitfähigkeitswasser, ehe sie in das Wasser eintrat. Letzteres wurde in zwei paraffinierten Fünfliter-Flaschen mit Kipphebern aufbewahrt und zeigte wochenlang eine unveränderte $\varkappa$ von $1{,}6 \cdot 10^{-6}$.

Die Verdünnungsreihen wurden in den Gefäßen selbst hergestellt. Es wurde mit einer auf Ausfluß geeichten Pipette-Lösung entnommen; diese ließ man normal abfließen, sog Leitwasser auf und ließ dieses mit dem in der Pipette verbliebenen Reste der Lösung in das Gefäß einfließen. Nach einmaligem Hochsaugen und Wiederabfließenlassen der Lösung wurde die Pipette bis zur nächsten Verdünnung undurchgespült horizontal hingelegt. Diese Methode hat sich als völlig genau erwiesen. Zur Kontrolle auf diese Weise hergestellte Verdünnungsreihen von Schwefelsäure ergaben titriert sehr genaue Werte.

*) Das Tropeninstitut liegt unmittelbar am Hamburger Hafen.

Literaturverzeichnis.

1a. E. Merck: Wissenschaftl. Abhd., Wismutverbindungen, Selbstverlag. S. 3.
1. Messner: Die Metallbörse **1923** 2314.
2. Giemsa und Weise: Klin. Wochenschrift **1923** 1238.
3. Giemsa und Weise: Dermatol. Wochenschrift **1923** 523.
4. Baudran: Ann. ch. ph. **1900 (19)** 536.
5. Schwarzenberg: **Ann. 1847 (61)** 244.
6. Schneider: **Ann. 1853 (88)** 260.
7. Rosenheim und Vogelsang: Z. f. anorg. Ch. **1906 (48)** 205.
8. Corfield: Pharmaceutical Journal **1923 (57)** 82.
9. Almqvist: Z. f. anorg. Ch. **103** 239.
9a. Moser: Z. f. anorg. Ch. **1901 (61)** 397.
10. H. Itzig: **B. 1901 (III)** 3822.
11. Ad. Paira: **B. 1914** 1773.
11a. P. Walden: **B. 1905 (I)** 361; **B. 1925 (I)** 237.
11b. Landolt: Das Drehungsvermögen.
12. Hädrich: Z. f. ph. Ch. **12** 476.
12. Kahlenberg: Z. f. ph. Ch. **17** 577.
13. Clarke und Evans: **B. 1883** 2386.
14. P. Walden: **B. 1897** 2889.
15. Rosenheim und H. Itzig: **B. 1899 (III)** 3424. Diss. Erlangen 1899.
16. siehe 10.
17. Bullnheimer: **B. 1899 (II)** 2347.
18. siehe 7.
19. Grossmann: Zeitschr. d. Vereins deutsch. Zuckerindustrie (Berlin) **1905** 650; 941; 1058. **1906** 1024. **1908** 994. Z. f. anorg. Ch. **41** 43.
19. Grossmann und Pötter: Z. f. phys. Ch. **56** 577; **57** 533.
19a. Boeseken: **B. 1913** 2612.
21. Sörensen: Bioch. Zeitschr. **21 (1909)** 131.
22. L. Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration. Springer, Berlin **1922 (I)** 75.
22. N. Bjerrum: Die Acidimetrische und alkalimetrische Titration, Sammlung Ch. und Ch.-Techn. Vorträge, Stuttgart 1914.
23. G. Giemsa: Bioch. Zeitschr. **1922** 488.
24. Vanino und Hartl: J. f. pr. Ch. **74 (1906)** 142.
25. Sohst und Tollens: **Ann. 245** 3.
26. Easterfield: Journal of ch. Soc. **59** 309.
27. E. Fischer: Anl. z. Darst. org. Präp. **85.**
28. E. Fischer: **B. 24** 2137.
29. Winter: Z. f. ph. Ch. **56** 507.
30. Bischoff-Walden: **B. 22** 1817.
31. Kiliani: **B. 21** 3006.
32. Wagner: Tabellen zum Eintauchrefraktometer von Pulfrich, Sondershausen.
33. siehe 21. **1914** 152.
34. Rosenheim und Liebknecht: **Ann. 308 (1899)** 65.
35. Grossmann und Krämer: Z. f. anorg. Ch. **89 (1914)** 299.
36. P. Walden: Das Leitvermögen der Lösungen, Ostwald-Drucker **(III)** 31.
37. Walden und Ulich: Z. f. phys. Ch. **106 (1923)** 49.

Lebenslauf.

Ich, Erich Karfiol, bin als Sohn des Kaufmanns Leopold Karfiol und Frau Annette Karfiol, geb. Bieber, am 9. Mai 1899 in Altona a. d. Elbe geboren. Ich bin preußischer Staatsbürger und Jude.

Ich besuchte von 1906—1917 die Realschule und Oberrealschule; verließ letztere im Februar 1917 mit dem Zeugnis der Oberprimareife, um als Kriegsfreiwilliger ins Heer einzutreten. Nach dem Feldzug legte ich an der Oberrealschule Eppendorf, Hamburg, die Kriegsteilnehmer-Reifeprüfung ab. Ich war von April 1919 bis März 1924 ohne Unterbrechung an folgenden Universitäten voll immatrikuliert: Rostock 1 Sem., Leipzig 2 Sem., Rostock 4 Sem., Hamburg 3 Sem. Meine Verbandsexamina legte ich sämtlich in Rostock ab. Von Februar 1923 bis Juli 1925 fertigte ich in der chemischen Abteilung unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Giemsa, Tropeninstitut Hamburg, meine Dissertation an.